令和３年度　修士学位論文

溶融した低密度ポリエチレン発泡体の線形粘弾性の長時間緩和

名古屋大学 大学院工学研究科　物質科学専攻

レオロジー物理工学研究グループ

282022064　　榎本裕太

溶融した低密度ポリエチレン発泡体の線形粘弾性の長時間緩和

レオロジー物理工学研究グループ　　榎本裕太

【緒言】　内側に気泡を含む系を総じてフォームと呼ぶ。フォームは系を構成する物質の物性によって、固体・液体・粘弾性体フォームに分類される。固体フォームのレオロジーは Gibson,Ashby[1] によってまとめられ、液体フォームも Höhler,Cohen-Addad[2] の総論にあるように盛んに研究がなされている。一方で粘弾性体フォームのレオロジーに関する研究は少なく、線形粘弾性を生ずる詳しい緩和機構は理解されていない。粘弾性体フォームは非圧縮粒子分散系であるエマルジョンとは異なり、流体に圧縮性の気体が分散した系である。また時間発展に対して気泡が合一を繰り返す非平衡系であることも特徴である。これらの性質がレオロジーに与える影響を調べるために、粘弾性体フォームである溶融 LDPE 発泡体の線形粘弾性測定とその解析を行った。

【実験】　LDPE(Mw=1.7×105, Mw/Mn=3.9, 融点約 120˚C)に対して 4,4'-oxybisbenzene sulphono-hydrazide (OBSH、分解温度約 160˚C) を加えて発泡した LDPE 発泡体を作成した。この時 LDPE に混合する OBSH の分率を調整することにより、平均気泡半径はほぼ等しいが気泡の体積分率の異なる試料を得た。この試料に対して回転レオメーターDHR-2(TA instrument)を用いて 130˚C 窒素ガス環境下で見かけの線形領域における動的粘弾性測定およびクリープ測定を実施した。またクリープ測定で得たクリープコンプライアンスを貯蔵・損失弾性率に変換することで幅広い周波数領域の動的粘弾性を得た。

【結果および考察】 Fig.1 に溶融した LDPE 発泡体の動的粘弾性を示す。ここでϕは気泡の体積分率である。Palierne のモデルはエマルジョンの線形粘弾性に対するモデルであり、分散媒・分散相の粘弾性緩和に加えて界面張力による分散相形状の変形・復元による緩和が考慮されている。Fig.1 の Bubble shape relaxation mode が表すのは Palierne のモデルが示す分散相形状の緩和モードである。このモードはω=10^{-2}近傍にある測定値の G'のショルダーをうまく表せている。このことから溶融 LDPE 発泡体は緩和時間 10^2 秒程度の気泡形状の緩和モードを持つことがわかる。またさらに低周波の領域で小さな G'のショルダーが生じていることが見て取れる。これに対し、単一の Maxwell モードを用いてフィッティングを行なった結果が Fig.1 の Single Maxwell mode である。Palierne のモデルに単一の Maxwell モードを組み合わせることで溶融 LDPE 発泡体の動的粘弾性をうまく記述できた。この結果から Palierne のモデルでは考慮されていない緩和時間にして 10^3 秒程度の遅い緩和モードがあることがわかった。この緩和モードの成因について考察する。考えられる要因の一つとして気体の圧縮性に伴う気泡の膨張収縮の緩和がある。今回、非圧縮性流体分散系に用いられる Palierne のモデルを圧縮性の気体が分散した系に適応しており、その違いが新たな緩和モードとして発現している可能性はある。一方で気泡の圧縮に伴う膨張・収縮の緩和は気泡形状の緩和と同様に界面の変形に伴う緩和であり、両者の緩和時間が 10 倍程度も離れるとは考えにくい。他に考えられる成因として気泡の粗大化の影響が挙げられる。

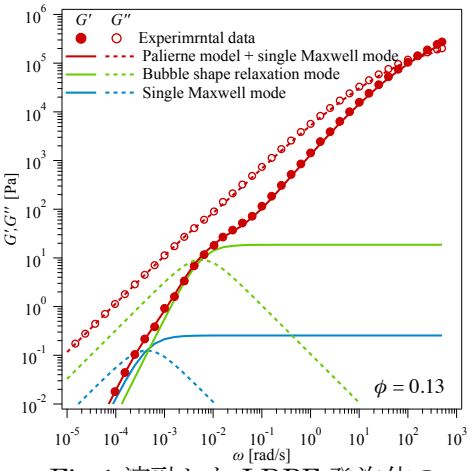

Fig.1 溶融した LDPE 発泡体の動的粘弾性

参考文献

[1] L. J. Gibson, M. F. Ashby. Cellular Solids: Structure and Properties, 2nd ed.;Cambridge University Press (1997).

[2] R. Hohler, S. et al, Journal of Physics: Condensed Matter 17, R1041 (2005).

[3] J. F. Palierne. Rheologica Acta 29, 204 (1990).

目次

第 1 章　序論　1

1.1　フォームのレオロジー 1

1.2　フォームに関連する系のレオロジー 3

1.3　本研究の目的 8

第 2 章　実験方法　9

2.1　実験の概要 9

2.2　試料作成 9

2.3　ひずみ分散測定 9

2.4　動的粘弾性測定 10

2.5　線形領域におけるクリープ測定 10

2.6　顕微鏡を用いた気泡の直接観察と気泡半径の測定 10

2.7　表面張力測定 10

第 3 章　実験結果　11

3.1　顕微鏡を用いた気泡の直接観察と気泡半径の測定の結果 11

3.2　ひずみ分散測定の結果 16

3.3　動的粘弾性測定の結果 18

3.4　線形領域におけるクリープ測定の結果 19

3.5　表面張力測定の結果 22

第 4 章　解析　24

4.1　線形粘弾性係数間の変換 24

4.2　Palierne のモデル 27

4.3　遅い緩和モード 30

第 5 章　考察　34

5.1　Palierne のモデルが表す緩和モード 34

5.2　遅い緩和モードが帰属する運動について 34

第 6 章　結論　37

第 7 章　謝辞　38

付録 A Appendix レオロジーの基礎と測定手法 39
A.1 弾性 39
A.2 粘性 39
A.3 粘弾性 39
A.4 表面張力測定 41

参考文献 43

第 1 章

序論

1.1　フォームのレオロジー

物質内に気泡を含む系のことを総じてフォームと呼ぶ [1][2]。図 1.1 のようにフォームを構成する物質部分をマトリックスと呼称する。フォームは通常、このマトリックスのレオロジー特性の違いによって固体フォーム・粘弾性体フォーム・液体フォームの 3 種類に分類される。また液体・粘弾性体フォームのうち、気泡の体積分率の低いものに関しては bubbly liquid と呼ばれることもある [3]。固体フォームの例としては発泡スチロールや木材、粘弾性体フォームの例としてはメレンゲ、液体フォームの例としてはハンドソープやビールの泡が挙げられる。

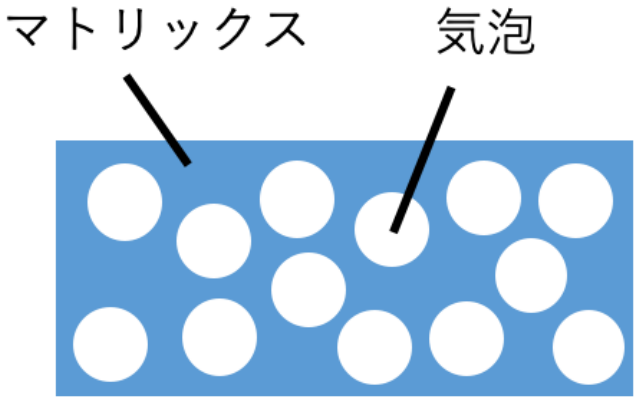

図 1.1　フォームの概念図

1.1.1　固体フォームのレオロジーに関する先行研究

固体フォームの物性に関しては、Gibson,Ashby らの研究 [1] によってよくまとめられている。固体フォームは系内部に含まれる気泡の独立性の違いにより、個々の気泡が独立であるクローズドセルフォームと気泡が連結して繋がっているオープンセルフォームのふたつに分けられる。またフォームを構成するマトリックスの物性の違いによって、弾性フォーム・塑性フォーム・脆性フォーム等に分類される。(弾性については A.1 に示す。) ほぼこれらすべての固体フォームに関して、Gibson,Ashby らはセル構造を立方体などの単純なモデルとして簡易化し、その力学変形を考えることで物性を解析した上で、モデルと測定データとの比較を行なった。彼らの研究により、弾性率や降伏応力といった物性値のほとんどは気泡

の大きさやその分布にほとんど依存せず、マトリックスの物性値とフォームの密度とマトリックスの密度の比で表される相対密度の関数として表せることがわかっている。

1.1.2　液体フォーム・bubbly liquid に関する先行研究

液体フォームのレオロジーに関する先行研究

液体フォームのレオロジーに関しては Höhler,Cohen-Addad の総論 [2] によくまとめられている。この場合の液体フォームとは気泡の体積分率が 64% を超えている系を指す。液体フォームは隣接する気泡同士が接触し、構造を組んでいることから、粘性流体によって構成されているのにも関わらず降伏挙動を示す等、弾性的な振る舞いを示すことが知られている。(粘性については A.2 に示す。) また降伏時に発現する応力オーバーシュートや気泡の粗大化の影響等の非線形性や非平衡性に対して盛んに研究がなされている。一方で、粗大化に伴う系の時間発展にかかる時間が短く、安定した測定が困難なことなどから線形粘弾性に関する詳しい解析などはあまり行われておらず、緩和機構に関する理解はあまり進んでいない。

bubbuly liquid のレオロジーに関する先行研究

ここでは気泡の体積分率が 64% 以下の系を bubbly liquid と呼称する [3]。bubbly liquid はひとつの気泡に隣接する気泡の数が液体フォームに比べ少ないことから、液体フォームよりも気泡の粗大化を起こしにくいという特徴がある。bubbly liquid のレオロジーに関する先行研究として Sung らの研究 [4] が挙げられる。彼らはニュートン流体中に体積分率にして 10〜30% ほどの気泡を含む bubbly liquid を対象にフローカーブ測定および動的粘弾性測定を行い、各種構成方程式モデルとの比較を行なっているが、どのモデルも実験データを説明するには至っていない。

1.1.3　粘弾性体フォームのレオロジーに関する先行研究

粘弾性体フォームのレオロジーに関する先行研究として、bubbly liquid を構成する流体を粘弾性液体に拡張した系について測定を行なった Torres らの研究 [5] が挙げられる。(粘弾性については A.3 に示す。) 彼らは濃度の異なる $\kappa - \iota$ hybrrid carrageenan gum 水溶液中に気泡を封入した系のフローカーブ測定を行ない、その結果を高分子液体に対する構成方程式の一つである Giesekus のモデル [6] と比較している。また異なる論文中 [7] において、彼らは粘性流体であるハチミツに対して気泡を封入した系と粘弾性流体である guar gum 水溶液中に気泡を封入した系の双方に対して粘弾性測定を行い、レオロジー特性の比較を行っている。彼らの研究における動的粘弾性測定の結果を図 1.2,1.3 に示す。

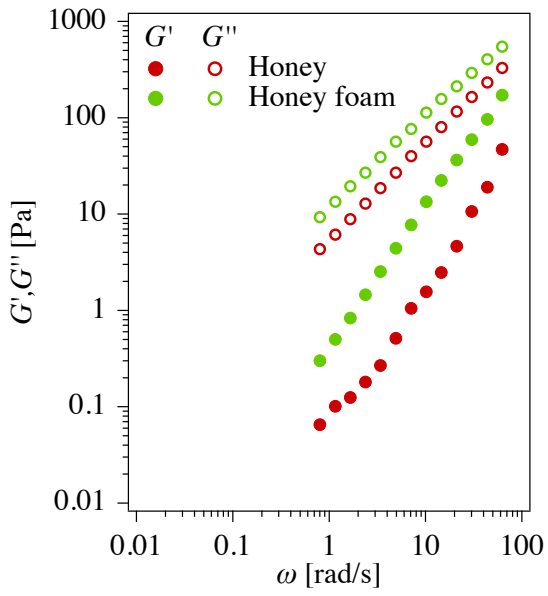

図 1.2　ハチミツ系の動的粘弾性 (Torres らの研究 [7] から転載)

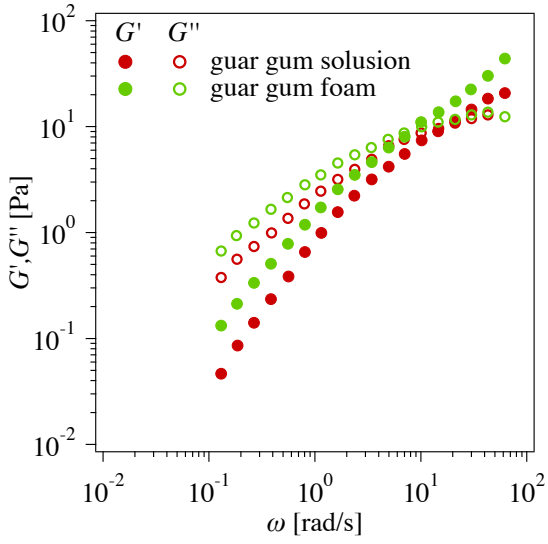

図 1.3　guar gum 水溶液の動的粘弾性 (Torres らの研究 [7] から転載))

図 1.2 はハチミツ中に気泡を封入した系の、図 1.3 は guar gum 水溶液中に気泡を封入した系の動的粘弾性を表す。図 1.2 のハチミツ系においては気泡の有無にかかわらず G' の値が G'' の値を上回っている一方で図 1.3 の guar gum 系においては高周波側において $G' > G''$ となり、系は弾性的な性質を強く示す。このことから bubbly liquid の動的粘弾性にマトリックスの粘弾性が強く現れていることがわかる。また図 1.2,1.3 双方の系でともに気泡を封入することにより G', G'' の値が上昇することが確認されているが、動的粘弾性の緩和モードの分離等の解析は行われておらず、気泡を封入することによる緩和機構に対する影響は未だ理解されていない。

1.2　フォームに関連する系のレオロジー

フォームのレオロジーを考える上でいくつかの類似系におけるレオロジーの知見は有用である。このフォームの類似系としては非圧縮流体中に固体粒子が分散した系であるサスペンジョンや非圧縮流体中に同じく非圧縮流体で構成された粒子が分散したエマルジョンなどがあげられる。以下ではこれらふたつのレオロジーについて述べる。

1.2.1　サスペンジョンのレオロジーに関する先行研究

溶液中に固体粒子が分散した系を総じてサスペンジョンと呼ぶ。サスペンジョンは分散粒子の大きさや形状、粒子間・粒子-溶液間の相互作用の違いなどによって様々な性質を示すが、今回はその中でも特に単純な理想懸濁液のレオロジーに注目して述べる。理想懸濁液とは分散粒子が互いに剛体反発ポテンシャルを有する単分散球状粒子懸濁液である。粒子同士が接触するまでは互いの間に相互作用は働かず、接触した瞬間に無限大の反発ポテンシャルを発現する。理想懸濁液の線形粘弾性はよく調べられており、その最長緩和は粒子のブラウン運動に支配されていると言われている。理想懸濁液に近い系として知られている単分散球形シリカ/エチレングリコール懸濁液の動的粘弾性を図 1.4 に示す。

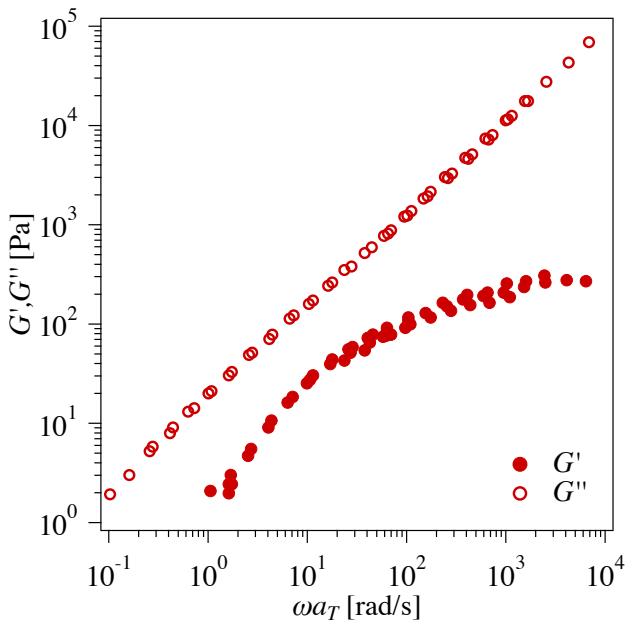

図 1.4　単分散球形シリカ/エチレングリコール懸濁液の動的粘弾性　シリカの半径 $a = 90$nm, シリカの体積分率 $\phi = 0.37$(Shikata-Pearson 研究 [9] から転載)

図 1.4 の低周波領域について、$G' \propto \omega^1, G'' \propto \omega^2$ となっていることから最長緩和までの測定が行われていることがわかる。粒子のブラウン運動の緩和を表す指標となる特性時間に Peclet 時間 (τ_p) がある [8]。τ_p は溶媒中の分散粒子がブラウン運動によって自身の半径程度の距離を拡散するのにかかる時間であり、分散粒子の短時間領域における自己拡散係数 $D(\phi)$ を用いて式 (1.1) ように定義される。

$$\tau_p = \frac{a^2}{6D(\phi)} \tag{1.1}$$

ここで ϕ は分散粒子の体積分率、a は粒径を表す。分散粒子の短時間領域における自己拡散係数 $D(\phi)$ は ϕ に強く依存することが知られている。図 1.5 に単分散球形シリカ/エチレングリコール懸濁液の $D(\phi)$ の ϕ に対する依存性を示す。

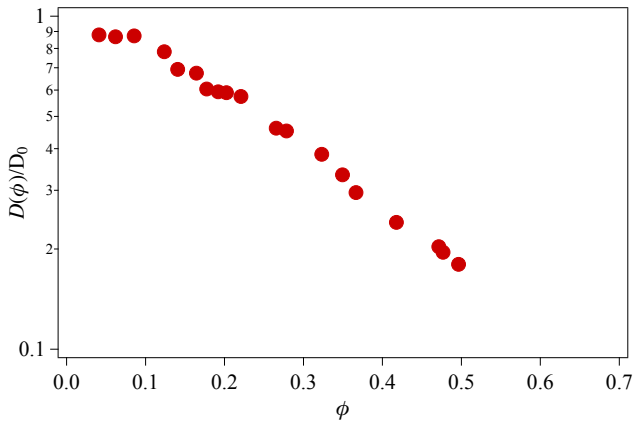

図 1.5　$D(\phi)$ の ϕ 依存性 (Shikata-Pearson 研究 [9] から転載)

図 1.5 から $D(\phi)$ が ϕ の増加に対して単調に減少している様子が見て取れる。また同様の系における粘弾性緩和時間 τ_w と τ_p の比の ϕ に対する依存性を以下の図 1.6 に示す。

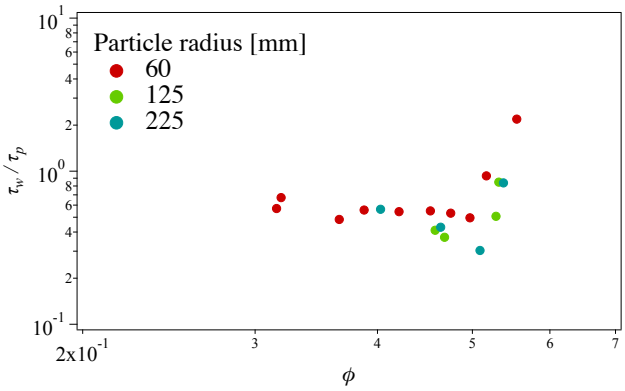

図 1.6　τ_p/τ_w の ϕ 依存性 (Shikata-Pearson の研究 [9] から転載)

図 1.6 の $\phi < 0.5$ の範囲において $\tau_p \sim 0.5\tau_w$ という関係が成立している。このことから $\phi < 0.5$ の領域において単分散球形シリカ/エチレングリコール懸濁液の最長緩和は粒子のブラウン運動によって支配されていることがわかる。一方で $\phi > 0.5$ の領域においては τ_p/τ_w が ϕ に対して依存性を示すようになる。これについては式 (1.1) が破綻した、もしくはブラウン運動よりも遅い運動モードが最長緩和を支配するようになったと解釈されている。

1.2.2　エマルジョンのレオロジーに関する先行研究

非圧縮流体中に同じく非圧縮流体で構成された液滴が分散している系をエマルジョンと呼ぶ。サスペンジョンとは異なり分散粒子が変形を許容することから、分散粒子の形状変化に伴う緩和モードが発現することで知られている。また系に加えられた流動によっては分散粒子が分裂や合一を繰り返すほか、基本的には静置状態で時間経過に対して分散粒子が合一を繰り返し、徐々に粗大化する非平衡系であることも特徴の一つである。エマルジョンのレオロジーに関しては線形・非線形粘弾性ともに幅広い分散粒子の体積分率やサイズに対して盛んに研究がなされている。

Palierne のモデル

Palierne のモデル [10] はエマルジョンの線形粘弾性に対して考案されたモデルである。このモデルは希薄状態のニュートン流体によって構成されたエマルジョンの線形粘弾性を対象としている Oldroyd らのモデル [11] からさらに適応範囲を拡張し、粘弾性体で構成された準希薄状態のエマルジョンまでを対象としている。Palierne のモデルでは有効媒質近似の仮定のもと、無限に広い媒質中にあるひとつの分散相粒子を考え、粒子に加わるせん断変形と、変形に対する応力を計算している。この際に分散相・分散媒の粘弾性緩和に加えて界面張力に由来する分散相粒子の形状緩和、界面の粘弾性に由来する緩和が考慮に入れられている。また流体相互作用を介した分散相粒子同士の相関をひずみ場の乱れとして表現することでモデルの適応範囲を希薄状態から準希薄状態にまで拡張している。Palierne のモデルが表す式を (1.2) ～(1.4) に示す。

$$G^* = G_M^* \left(\frac{1 + \frac{3}{2}\sum_i \phi_i \frac{E_i}{D_i}}{1 - \sum_i \phi_i \frac{E_i}{D_i}} \right) \tag{1.2}$$

$$\begin{aligned} E_i \equiv\ & 2(G_I^* - G_M^*)(19G_I^* + 16G_M^*) + \frac{8\Gamma}{R_i}(5G_I^* + 2G_M^*) \\ & + 48\frac{\beta'\Gamma}{R_i^2} + 2\frac{\beta'}{R_i}(23G_I^* - 16G_M^*) + 32\frac{\beta''(\Gamma + \beta')}{R_i^2} + 4\frac{\beta''}{R_i}(13G_I^* + 8G_M^*) \end{aligned} \tag{1.3}$$

$$\begin{aligned} D_i \equiv\ & (2G_I^* + 3G_M^*)(19G_I^* + 16G_M^*) + \frac{40\Gamma}{R_i}(G_I^* + G_M^*) \\ & + 48\frac{\beta'\Gamma}{R_i^2} + 2\frac{\beta'}{R_i}(23G_I^* + 16G_M^*) + 32\frac{\beta''(\Gamma + \beta')}{R_i^2} + 4\frac{\beta''}{R_i}(13G_I^* + 8G_M^*) \end{aligned} \tag{1.4}$$

G_M^*, G_I^* は分散媒・分散相の複素せん断弾性率、ϕ_i は i 番目分散相粒子の体積分率、R_i は i 番目分散相粒子の半径、Γ は界面張力を示す。β' は界面膨張弾性率、β'' は界面せん断弾性率を表す。

また Palierne のモデルに対して解析を行った Graebling らの研究 [12] から、Palierne のモデルが示す動的粘弾性は分散相半径の分布に関わらず、体積平均半径 R_v で表せることがわかっており、このことから式 (1.2) 中の項を式 (1.5) の形に書き換えることができることが知られている。

$$\sum_i \phi_i H_i(\omega, R_i) = \phi H(\omega, R_v) \tag{1.5}$$

ここで ϕ は系全体のうちの分散相の体積分率である。また $H(\omega, R), R_v$ は式 (1.6),(1.7) を満たす。

$$H(\omega, R) = \frac{E(\omega, R)}{D(\omega, R)} \tag{1.6}$$

$$R_v = \frac{\sum_i \phi_i R_i}{\phi} \tag{1.7}$$

Palierne のモデルは Kitade ら [13] や Christophe ら [14] の研究等多くのエマルジョン系に対して検討されているが、この際多くの場合において界面の粘弾性の寄与を表す β', β'' の項を無視した以下の式 (1.8)〜(1.10) の形で用いられることが多い。

$$G^* = G_M^* \left(\frac{1 + \frac{3}{2}\phi \frac{E}{D}}{1 - \phi \frac{E}{D}} \right) \tag{1.8}$$

$$E \equiv 2(G_I^* - G_M^*)(19G_I^* + 16G_M^*) + \frac{8\Gamma}{R_v}(5G_I^* + 2G_M^*) \tag{1.9}$$

$$D \equiv (2G_d^* + 3G_M^*)(19G_I^* + 16G_M^*) + \frac{40\Gamma}{R_v}(G_I^* + G_M^*) \tag{1.10}$$

参考に、Christophe らの研究における PS(Polystyrene)/LDPE(Low Density Polyethyrene):80/20 のポリマーブレンド系の動的粘弾性の測定結果と式 (1.8)〜(1.10) の形の Palierne のモデルとの比較を図 1.7 に示す。

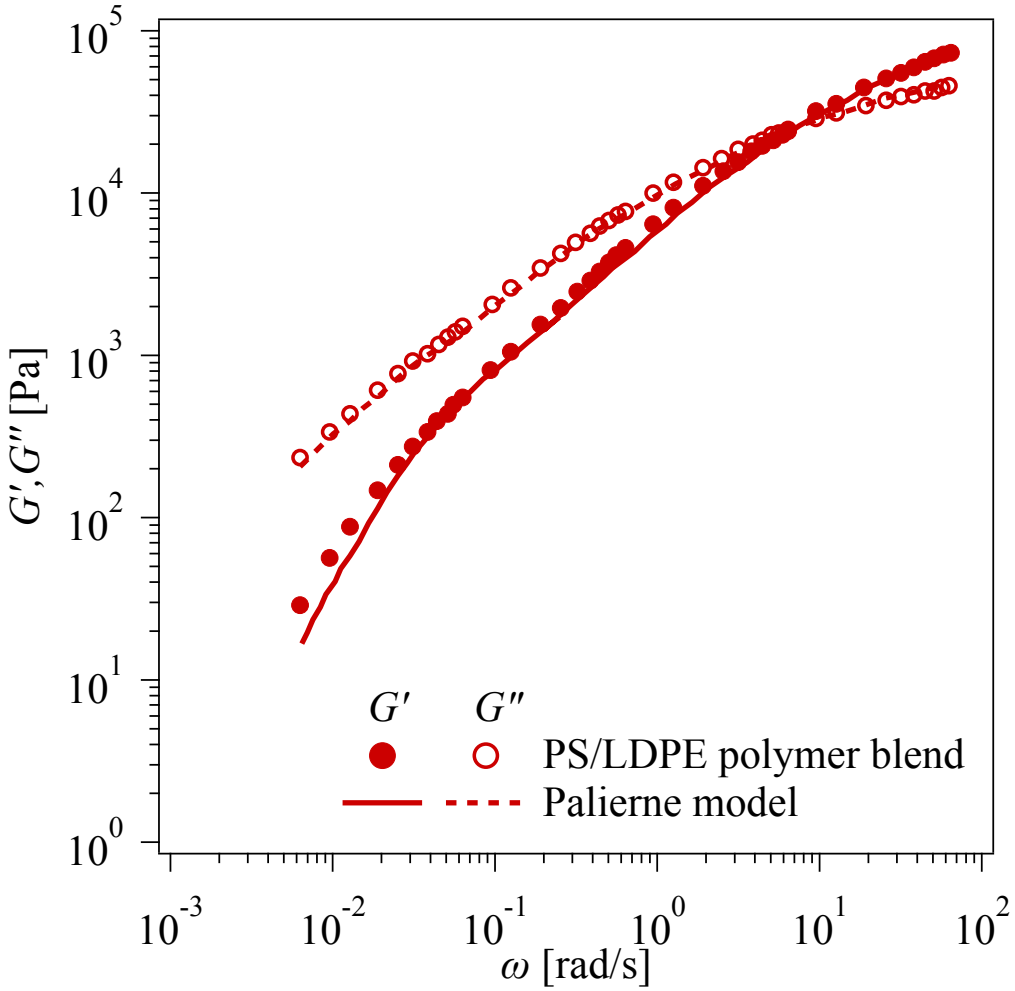

図 1.7　200°C における PS/LDPE:80/20 の測定データと Palierne のモデルとの比較 (先行研究 [14] より抜粋)

図 1.7 から測定結果と Palierne のモデルが示す予測値が概ね一致しているものの、$\omega < 10^{-2}$rad/s の低周波領域の値にはややズレが生じていることがわかる。このズレに関して、Jacobs ら [15] は PS/PMMA(Poly methyl methacrylate) ポリマーブレンドの動的粘弾性において、低周波領域に式 (1.8)〜(1.10) の形の Palierne のモデルでは表すことができない最長緩和モードが発現していることを明らかにした。彼らは論文中においてこの遅い緩和モードの成因を、式 (1.2)〜(1.4) から式 (1.8)〜(1.10) となる過程で無視されている界面の粘弾性による緩和と考察している。この界面の粘弾性について Jacobs らが用いたものとは物質は異なるが、PS/LDPE 界面の物性についての研究を Arashiro,Demarquette[16] が行なっている。Arashiro,Demarquette はペンダントドロップ式界面張力系を用いて、溶融 LDPE 中に溶融 PS の液滴を形成し、その形状変化を追うことにより PS/LDPE 間の表面張力の時間変化を調べている。彼らの研究における測定の結果を図 1.8 に示す。(ペンダントドロップ法に関しては A.4 に示す。)

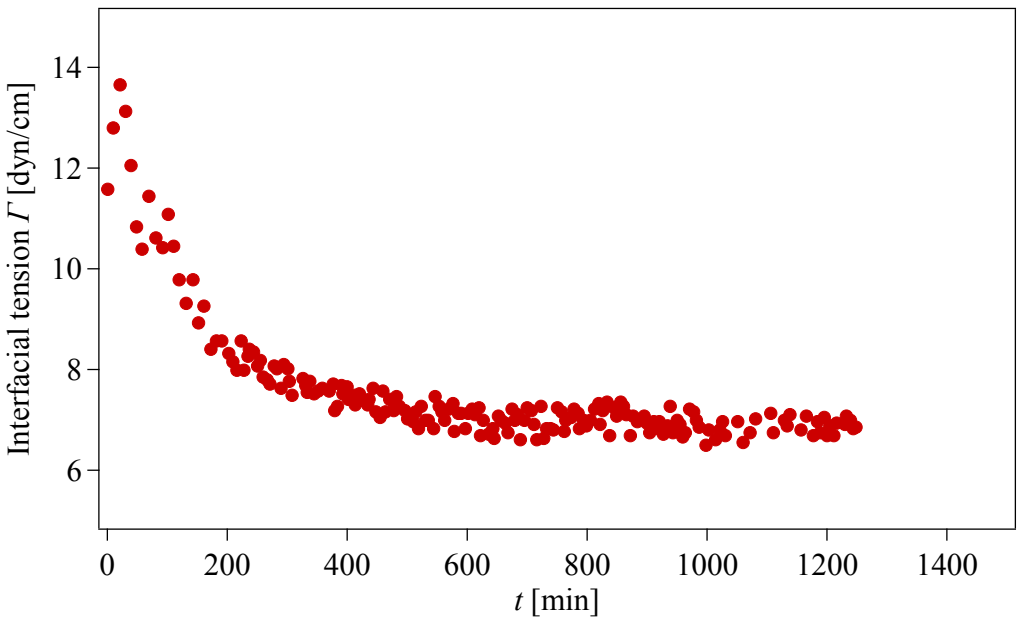

図 1.8　202°C における PS($M_\mathrm{n} = 2000000, M_\mathrm{w}/M_\mathrm{n} = 1.11$)/LDPE($M_\mathrm{n} = 20200, M_\mathrm{w}/M_\mathrm{n} = 4$) 界面の界面張力の時間変化 (先行研究 [16] より抜粋)

図 1.8 から、液滴が形成された $t = 0$ から徐々に液滴の形状が変化している様子を時間経過に対する界面張力の緩和として捉えられており、実際に異なる高分子間の界面が粘弾性緩和を示すことがわかる。この結果は界面の粘弾性緩和が遅い緩和モードを生み出しているという Jacobs らの考察を支持するものである。

1.3　本研究の目的

1.1.3 節で述べたように粘弾性体フォームの線形粘弾性に関してはあまり調べられておらず、緩和機構を理解するために重要な緩和モードの分離がなされていない。本研究においてはこの粘弾性体フォームの線形粘弾性に着目し、目的をマトリックスを粘弾性液体に拡張した bubbly liquid である溶融 LDPE 発泡体の線形粘弾性を解析し、緩和モードを同定することとする。本研究においては特に気泡の体積分率の比較的低い希薄〜準希薄系を対象とする。これは濃密系などと比べ気泡同士の接触・流体を介した相互作用等による相関が起こりにくく、線形粘弾性の測定及び解析が比較的容易となるためである。また粘弾性体フォームはサスペンジョン・エマルジョンといった系とは異なり、分散粒子が圧縮を許容する系である。加えて、エマルジョンと同様に時間経過によって分散粒子が粗大化を起こす非平衡系であることも知られている。今回の研究においてはこの分散粒子の圧縮性と系の非平衡性が線形粘弾性に与える影響についても合わせて考察する。

第 2 章

実験方法

2.1　実験の概要

本研究では主に粘弾性体フォームの線形粘弾性測定を行なった。試料として、LDPE(Low density Polyethylene) を OBSH(4-4'-oxybisbenzene-sulphonohydrazide) を用いて発泡した LDPE 発泡体を作成し、溶融状態における粘弾性を調べた。線形粘弾性を調べる上でまず、線形領域の確認を行なった。回転レオメーターを用いて、ひずみ分散測定を行なった。その後、線形領域の範囲内における動的粘弾性測定とクリープ測定を行なった。この際、試料の顕微鏡観察によって測定の前後における試料内の気泡の状態の変化についても調べた。最後に試料の母材として用いた LDPE の表面張力についての測定も行った。ペンダントドロップ式の表面張力計を用い、静的表面張力に加えて表面張力の時間変化についても合わせて測定した。

2.2　試料作成

Uneyama らの研究 [17] を参考に試料を作成した。発泡試料の母材として LDPE($M_{\mathrm{n}} = 1.7 \times 10^5, M_{\mathrm{w}}/M_{\mathrm{n}} = 3.9$, 融点 120°C)、発泡材として OBSH(分解温度 165°C) を用いた。粉末状の LDPE と OBSH を混合し、十分に攪拌した。この際、気泡の分率の異なる試料を作成するために、LDPE に混合する OBSH の分率を調整した。また平均気泡半径の異なるサンプルを作成するため、再結晶したのち分級した平均粒径の異なる OBSH も用い、同様に LDPE の粉末と混合したのち撹拌したサンプルを作成した。その後、ホットプレス機を用い、10MPa の圧力を加えながら、133°C で 10 分間加熱し、厚さ 1〜3mm のシート状のサンプルを成形した。得られたシート状の試料を常圧 165〜170°C で 10 分間加熱発泡した。加熱したサンプルを室温で冷却し、固体状態の LDPE 発泡体試料を得た。得られた各試料について、ガス置換式密度計 (Ultrapyc 5000, Anton-Paar) を用いて 25°C における密度を測定した。25°C における各発泡試料の密度と、同温度における LDPE 樹脂の密度との比率から、発泡試料中の気泡の体積分率を算出した。

2.3　ひずみ分散測定

溶融 LDPE 発泡体の線形ひずみ領域を確認するために、回転レオメーター (DHR-2, TA Instruments) を用いてひずみ分散測定を行なった。温度は 130°C で、試料室を窒素ガスで満たした状態にした。直径 25mm のパラレルプレートを用い、試料の厚みに合わせてギャップを 1〜4mm に設定した。加熱開始後、

試料の温度を安定させるため 600 秒待機したののちに、周波数 10 rad/s、ひずみ 0.01〜100% の領域で測定を行なった。

2.4　動的粘弾性測定

溶融 LDPE 発泡体の線形ひずみ領域における動的粘弾性測定を実施した。回転レオメーター (DHR-2, TA Instruments) を用いて、2.3 節と同様の環境下において、溶融 LDPE 発泡体に対して測定前待機時間 600 秒、ひずみ 0.1%、周波数 0.01〜500 rad/s の条件で測定を実施した。

2.5　線形領域におけるクリープ測定

溶融 LDPE 発泡体の線形応力領域におけるクリープ測定を実施した。回転レオメーター (DHR-2, TA Instruments) を用いて、2.3 節と同様の環境下において、溶融 LDPE 発泡体に対して測定前待機時間 600s、印加応力 2.5 Pa で約 10000s 間測定を実施した。

2.6　顕微鏡を用いた気泡の直接観察と気泡半径の測定

2.5 節でクリープ測定に用いた測定試料に加え、2.3〜2.5 節と同様にレオメーターにセットした後 10 分間加熱処理のみを施した試料を作成した。10 分間加熱処理のみを施した試料・クリープ測定後の試料の双方を液体窒素を用いて冷却し、固体状態となった試料を取り出した。このとき試料は直径約 25 mm、厚さ数ミリ程度のコイン状の形状となっている。液体窒素によって冷えた試料の温度が室温程度に落ち着いた後、顕微鏡 (DN3R-500, 松電舎) を用いて、透過光源により試料内部の気泡の状態を試料上部から観察した。その後全ての試料を厚さ 1 mm 程度の短冊状に裁断した。短冊状試料の断面を黒色の塗料で着色した後、塗料が乾燥する前に試料を真空乾燥機に入れ、減圧状態で塗料を乾燥させた。真空乾燥機から試料を取り出した後、試料表面の塗料をピンセットで削り取った。これにより試料断面に存在する気泡のみが着色された試料を得た。この試料断面を同様に顕微鏡 (DN3R-500) を用いて観察した。得られた顕微鏡写真から各試料につき 200〜300 個ほどの気泡の半径を読み取り、種々の試料における 10 分加熱後及びクリープ測定後の試料の気泡半径分布と数平均気泡半径 R_n 及び体積平均気泡半径 R_v を算出した。

2.7　表面張力測定

発泡試料に用いた LDPE 樹脂の溶融状態における動的及び静的界面張力を測定するためにペンダントドロップ式表面張力計 (Phenix MT, S-EO) を用いて、表面張力の測定を行なった。まず外径 0.46mm、内径 0.25mm の金属針のついたガラスシリンジに固体状態の LDPE 粉末を充填した。その後シリンジを表面張力計のマウントにセットし、シリンジと針先がそれぞれ 130°C になるようにシリンジヒーターとチャンバーヒーターの温度を設定した。温度が安定したところでシリンジを圧縮し、針先から溶融状態の LDPE を押し出した。針先に溜まった LDPE が液滴を形成する様子を顕微鏡を用いて撮影し、得られた液滴形状の画像データから溶融 LDPE の表面張力の時間変化を測定した。

第 3 章

実験結果

3.1　顕微鏡を用いた気泡の直接観察と気泡半径の測定の結果

図 3.1 に 130°C で 10 分間加熱した気泡半径・気泡の体積分率の異なる種々の試料の顕微鏡観察写真を示す。

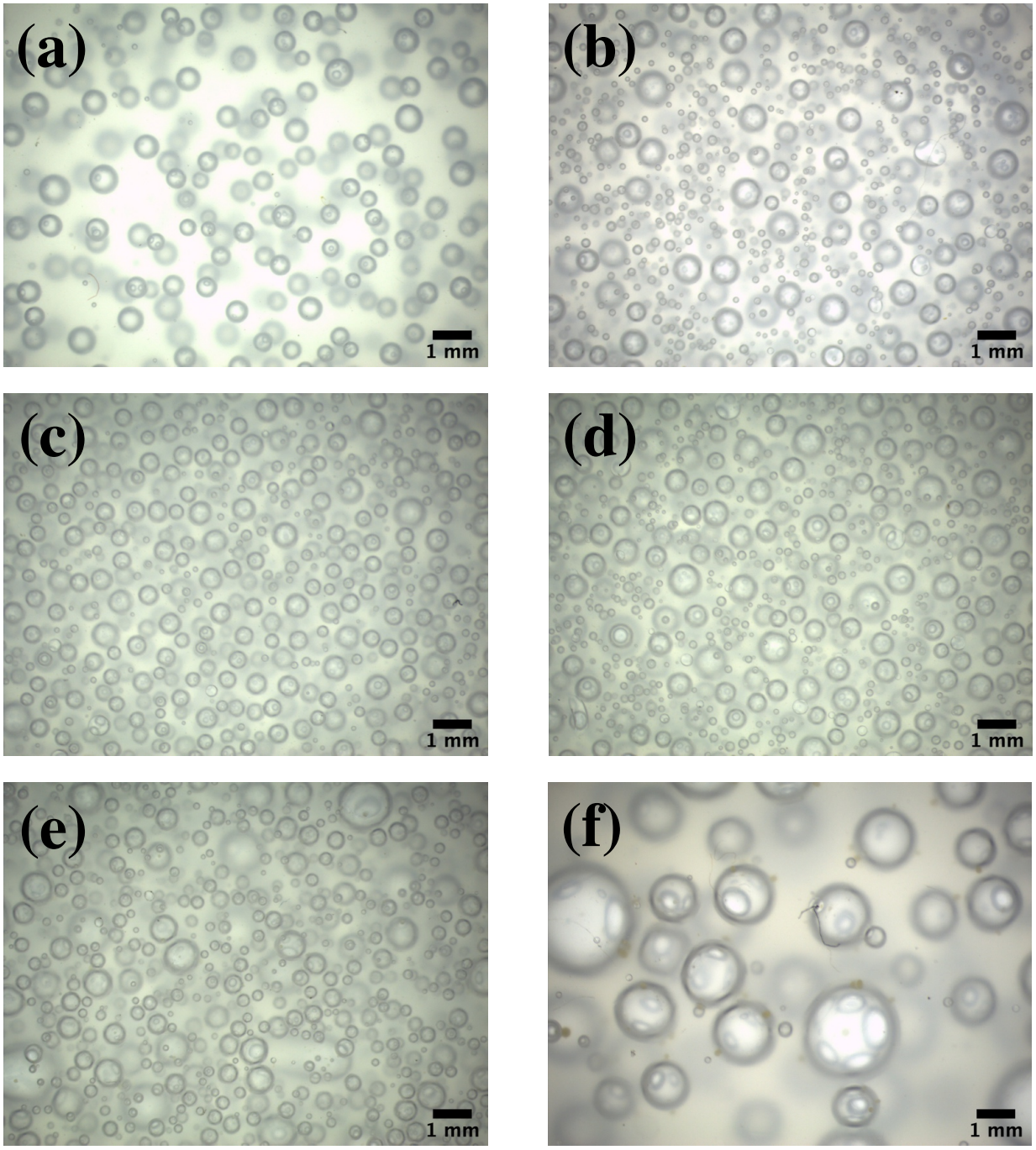

図 3.1　10 分間加熱した後の LDPE 発泡体の顕微鏡写真　(a)〜(d) は粒径 7μm の OBSH を用いて発泡した試料 ((a)$\phi = 0.08$, (b)$\phi = 0.13$, (c)$\phi = 0.21$, (d)$\phi = 0.26$) (e)〜(f) は $\phi \sim 0.25$ の試料 ((e) 粒径 40-100μm の OBSH を用いて発泡, (f) 粒径 100-212μm の OBSH を用いて発泡)

図 3.2 に 130°C で 10000s クリープ測定を施した後の気泡半径・気泡の体積分率の異なる種々の試料の顕微鏡観察写真を示す。

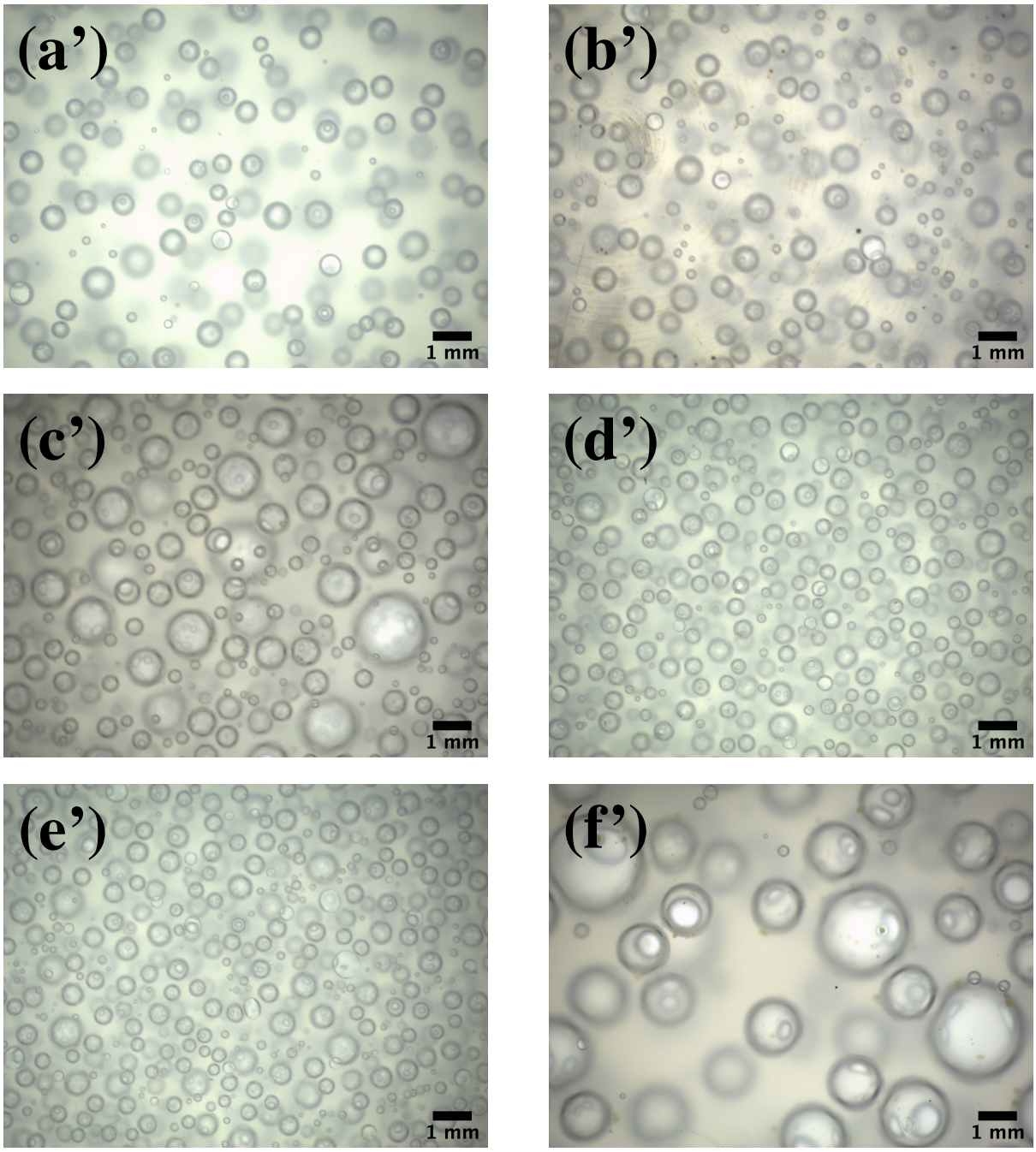

図 3.2　クリープ測定後の LDPE 発泡体の顕微鏡写真　(a')〜(d') は粒径 7μm の OBSH を用いて発泡した試料 ((a')$\phi = 0.08$, (b')$\phi = 0.13$, (c')$\phi = 0.20$, (d')$\phi = 0.25$) (e')〜(f') は $\phi \sim 0.25$ の試料 ((e') 粒径 40-100μm の OBSH を用いて発泡, (f') 粒径 100-212μm の OBSH を用いて発泡)

図 3.1 の (a)〜(d)、図 3.2 の (a')〜(d') から、気泡の体積分率の増大に伴い、気泡の数密度が増大していることがわかる。図 3.1 の (e),(f)、図 3.2 の (e'),(f') から、LDPE に添加した OBSH の粒径が大きくなるほど、気泡サイズも上昇していることも見て取れる。また図 3.1 が示す 10 分間の熱処理のみを施した試料と図 3.2 が示すクリープ測定を行なった後の試料の間に極度な気泡半径の違いは見られなかった。

黒色塗料を塗布し、断面の気泡を着色した試料断面の画像の一例を図 3.3 に示す。

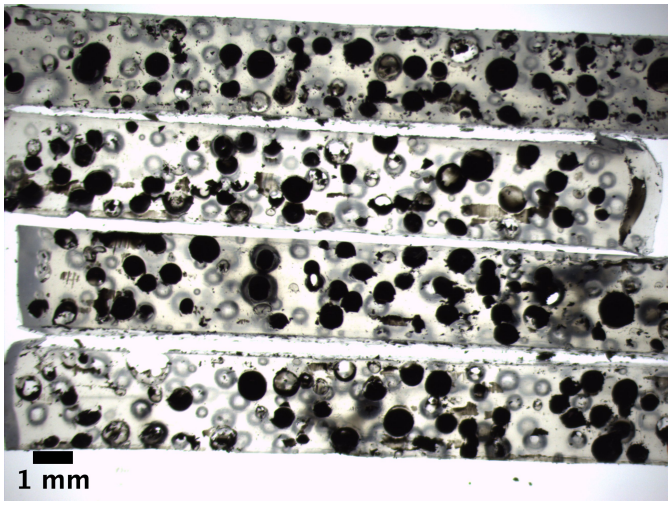

図 3.3　断面に存在する気泡が着色された試料断面画像の例 ($\phi = 0.20$ のものを代表して示す)

図 3.3 に示したような画像をもとに断面にある気泡の半径を解析することで取得した気泡半径分布を図 3.4 に示す。

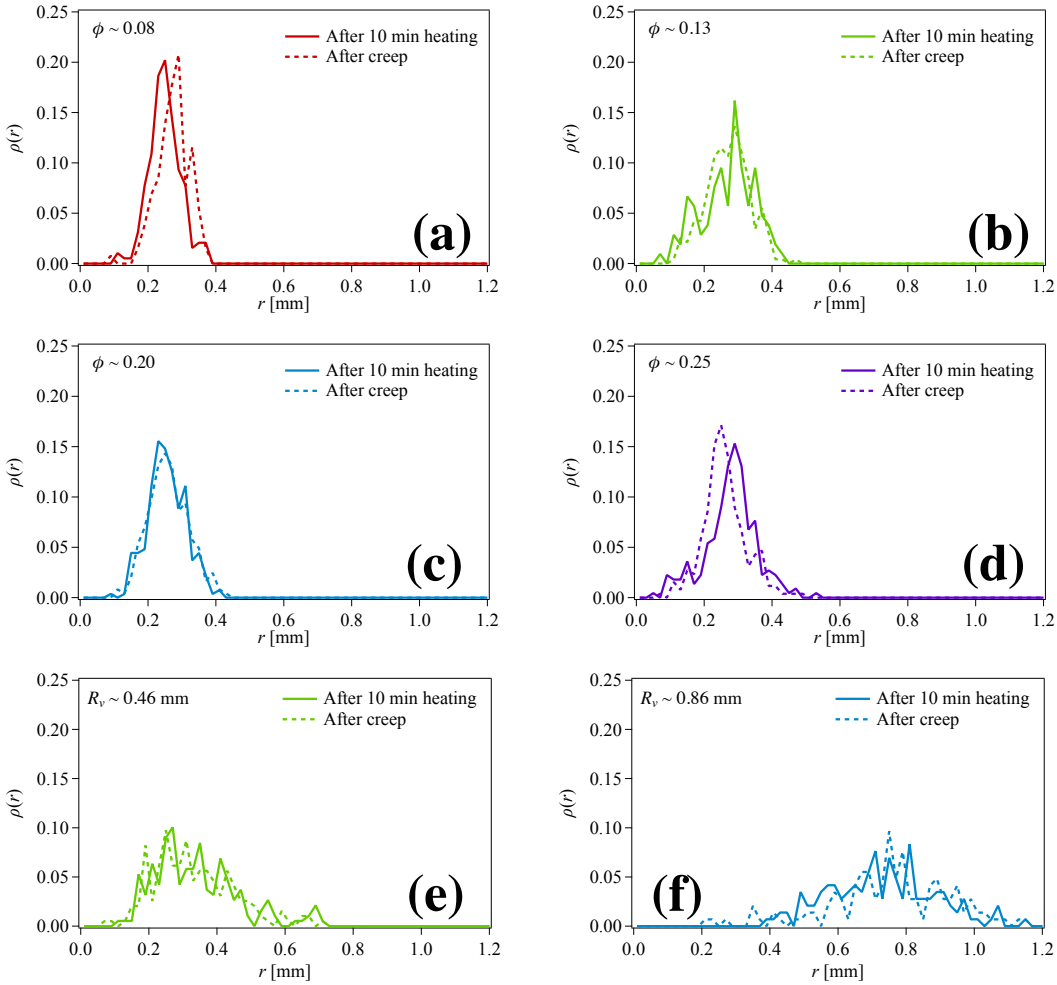

図 3.4　10 分間加熱した後の LDPE 発泡体とその後クリープ測定を行なった LDPE 発泡体の気泡半径の分布の比較　(a)〜(d) は粒径 7μm の OBSH を用いて発泡した試料 ((a)$\phi \sim 0.08$, (b)$\phi \sim 0.13$, (c)$\phi \sim 0.20$, (d)$\phi \sim 0.25$) (e)〜(f) は $\phi \sim 0.25$ の試料 ((e) 粒径 40-100μm の OBSH を用いて発泡, (f) 粒径 100-212μm の OBSH を用いて発泡)

2.6 節でも述べたように、サンプル数が 200〜300 個ほどと多くはないために分布に形状が乱れてはいるが、10 分間加熱処理のみを施した試料と、クリープ測定後の試料とで気泡半径の分布に大きな差はないように見える。この分布をもとに算出した各試料における気泡の平均気泡半径と体積平均気泡半径を図 3.5〜3.6 に示す。

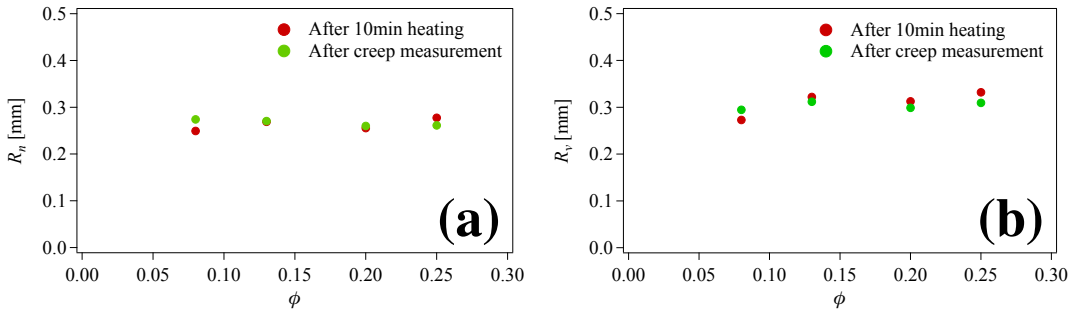

図 3.5　粒径 $7\mu m$ の OBSH を用いて発泡した体積分率の異なる試料における平均気泡半径の変化 (a) は数平均気泡半径 R_n (b) は体積平均気泡半径 R_v

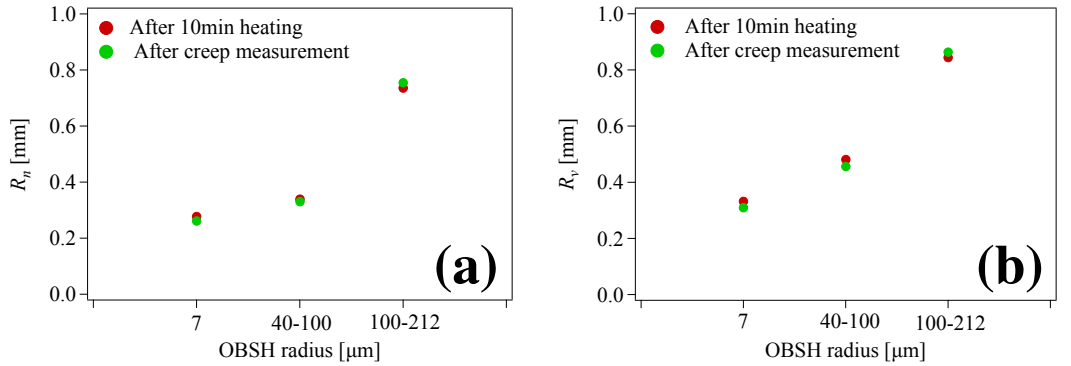

図 3.6　粒径 $7, 40-100, 100-212\mu m$ の OBSH を用いて発泡した気泡半径の異なる試料における平均気泡半径の変化 ($\phi \sim 0.25$)　(a) は数平均気泡半径 R_n (b) は体積平均気泡半径 R_v

図 3.5 から体積分率の変化に対し、平均気泡半径はほぼ依存していないことがわかる。一方で図 3.6 から加えた OBSH の粒径の増加に伴い、平均気泡半径も増大している様子が見て取れる。また、どの試料においても 10 分の加熱処理のみを施した試料とクリープ測定後の試料の平均気泡半径の間に大きな差はなく、粗大化による平均気泡半径への影響はほとんど見られなかった。

3.2　ひずみ分散測定の結果

種々の溶融 LDPE 発泡体試料の $\omega = 10$ rad/s におけるひずみ分散測定の結果を以下の図 3.7 図 3.8 に示す。

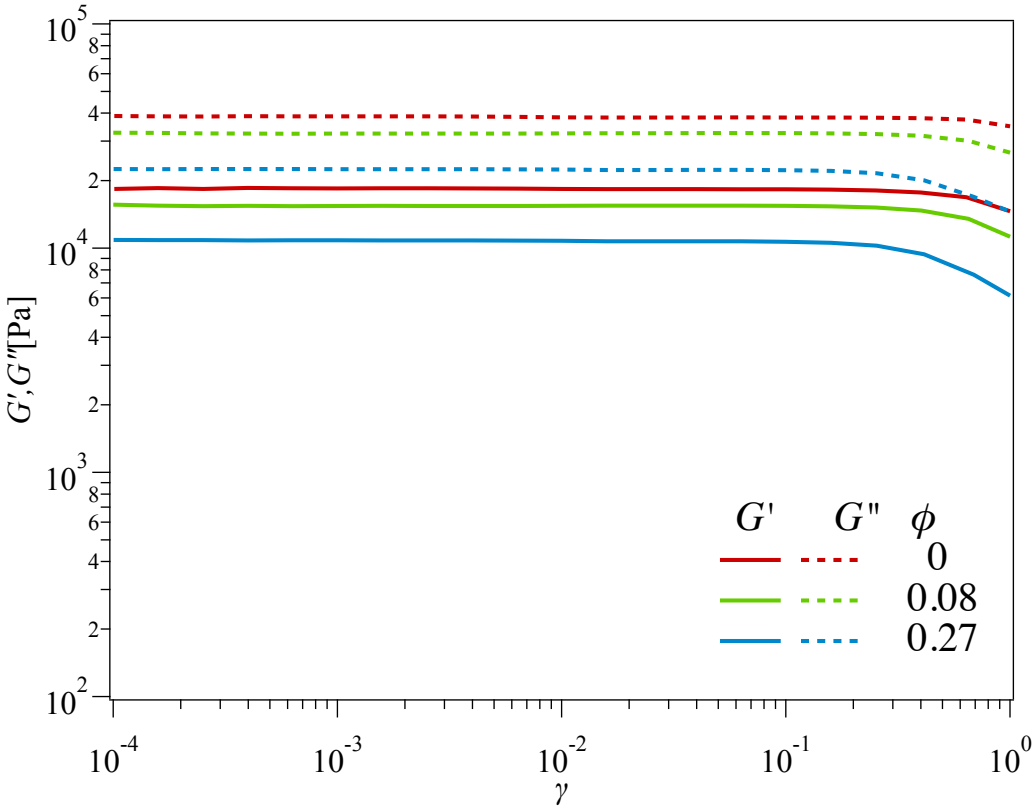

図 3.7　体積分率の異なる溶融 LDPE 発泡体のひずみ分散

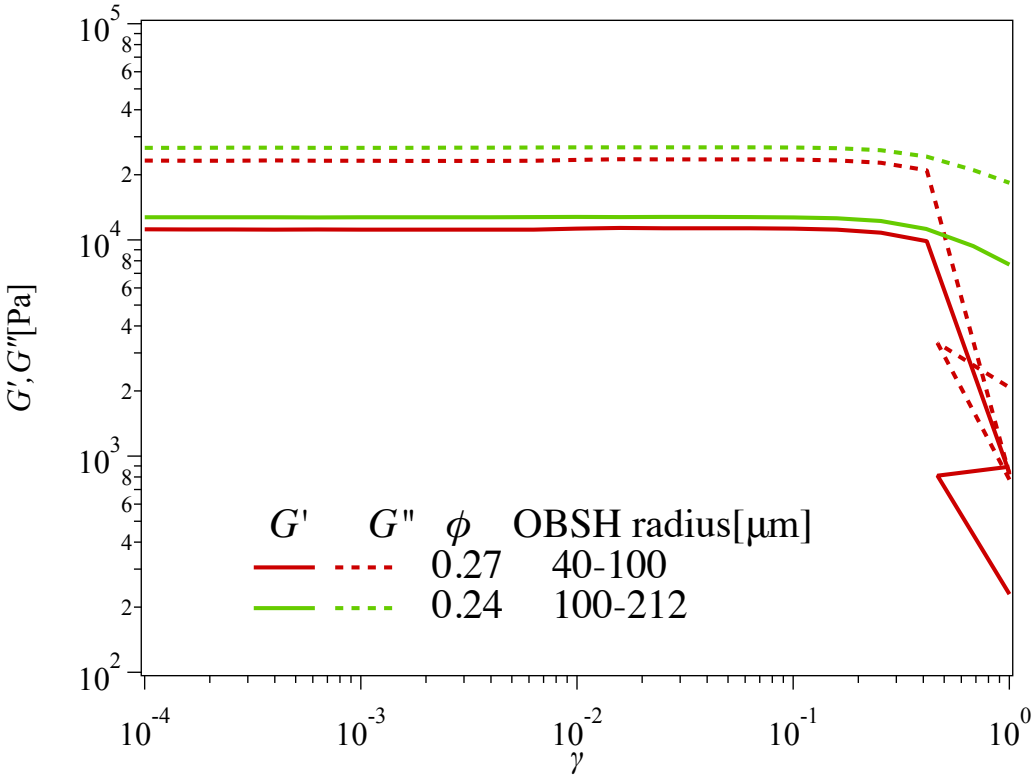

図 3.8　気泡半径の異なる溶融 LDPE 発泡体のひずみ分散

図 3.7 は粒径 7μm の OBSH を用いて発泡した体積分率の異なる LDPE 発泡体における結果を、 図 3.8 は粒径 $40-100, 100-212\mu$m の OBSH を用いて発泡した試料のうち、体積分率の近いものの結果を示している。図 3.7,3.8 から今回測定した溶融 LDPE 発泡体はいずれもひずみ 0.1 以下の領域において十分線形であることが確認できた。

3.3　動的粘弾性測定の結果

種々の気泡の体積分率における溶融 LDPE 発泡体に対する動的粘弾性測定の結果を図 3.9,3.10 に示す。

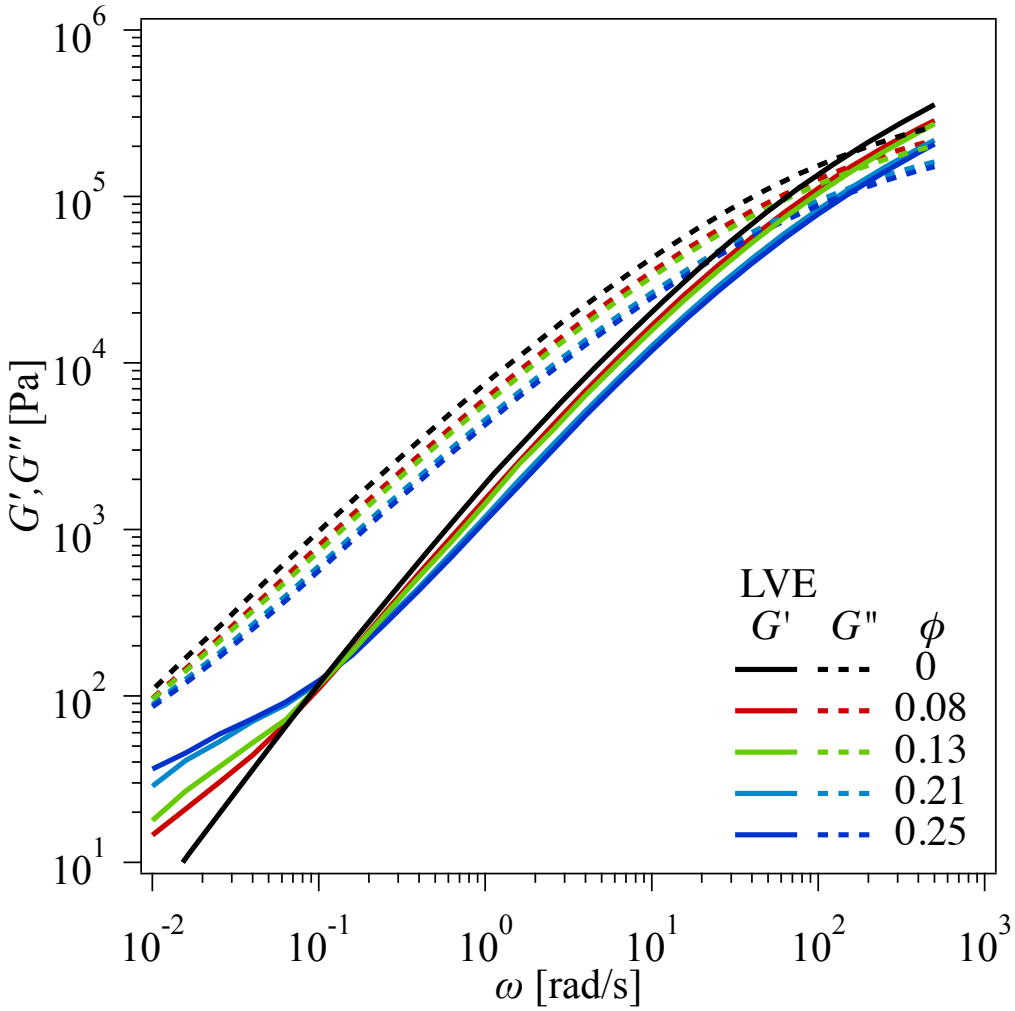

図 3.9　粒径 7μm の OBSH を用いて発泡した気泡の体積分率の異なる溶融 LDPE 発泡体の動的粘弾性測定の結果

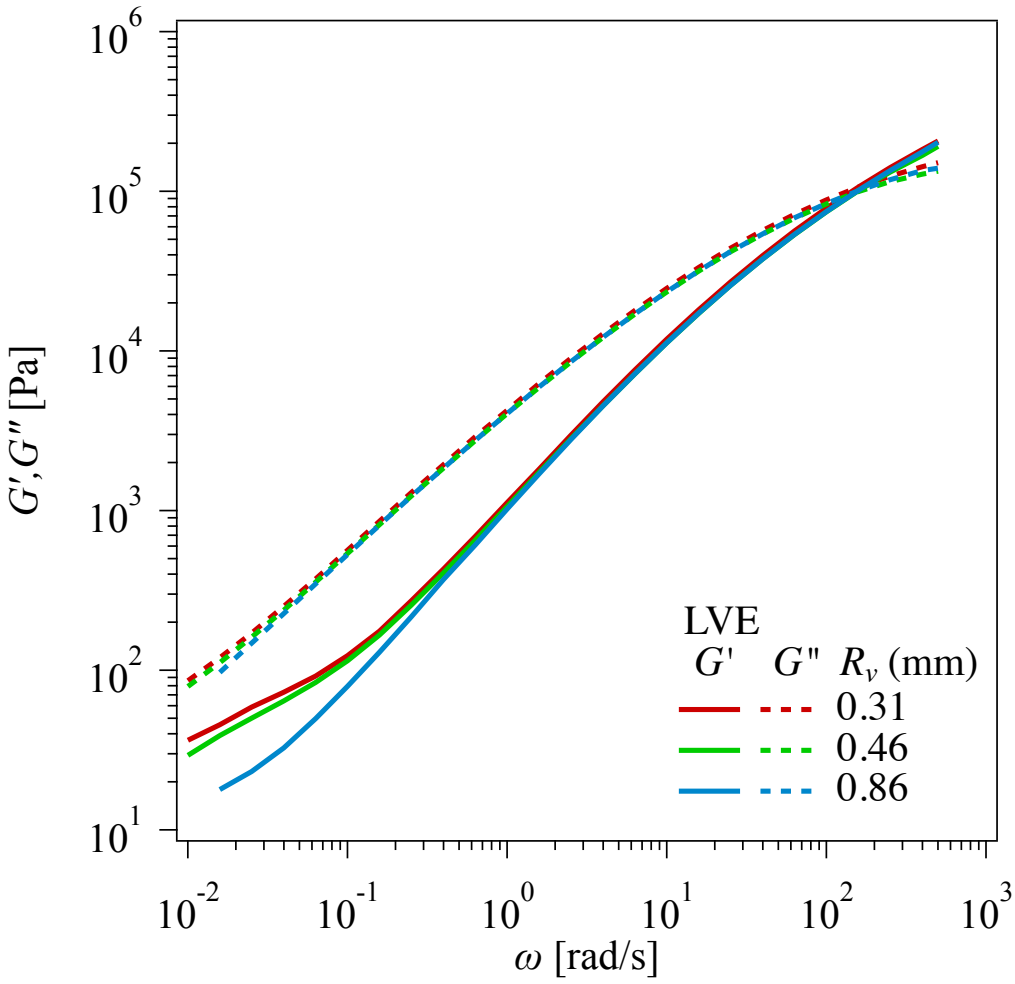

図 3.10　粒径 $7, 40-100, 100-212\mu$m の OBSH を用いて発泡した気泡の体積分率の近い溶融 LDPE 発泡体の動的粘弾性測定の結果 ($\phi \sim 0.25$)

図 3.9 は気泡の体積分率の変化に対する動的粘弾性の依存性を表している。図 3.5 から、これらの試料の気泡の平均半径はほぼ等しいことがわかっている。図 3.9 の結果から、$\omega > 10^0$ rad/s の高周波領域では気泡の体積分率の増加に伴い、G', G'' が一様に減少していることが見て取れる。一方で $\omega < 10^0$ rad/s の低周波領域においてはその依存性が逆転し、気泡の体積分率の増加に伴い、G', G'' が増加していることがわかる。

図 3.10 は気泡半径の変化に対する動的粘弾性の依存性を表している。$\omega > 10^0$ rad/s の高周波領域では $G,' G''$ がどの実験データもほぼ同様の周波数依存性を示しており、この領域においては動的粘弾性は気泡の半径に対し依存性を持たないことがわかる。対して $\omega < 10^0$ rad/s の低周波領域においては、平均気泡半径の増大に伴い $G,' G''$ が低下している様子が見て取れる。また図 3.9,3.10 において低周波領域における G', G'' がそれぞれ $G' \propto \omega^1$,$G'' \propto \omega^2$ となる周波数依存性を得られておらず、終端緩和までの測定が完了していないことがわかった。

3.4　線形領域におけるクリープ測定の結果

溶融した LDPE 発泡体の終端緩和を含む線形粘弾性データを取得するために線形応力領域におけるクリープ測定を実施した。その結果を以下の図 3.11〜図 3.12 に示す。

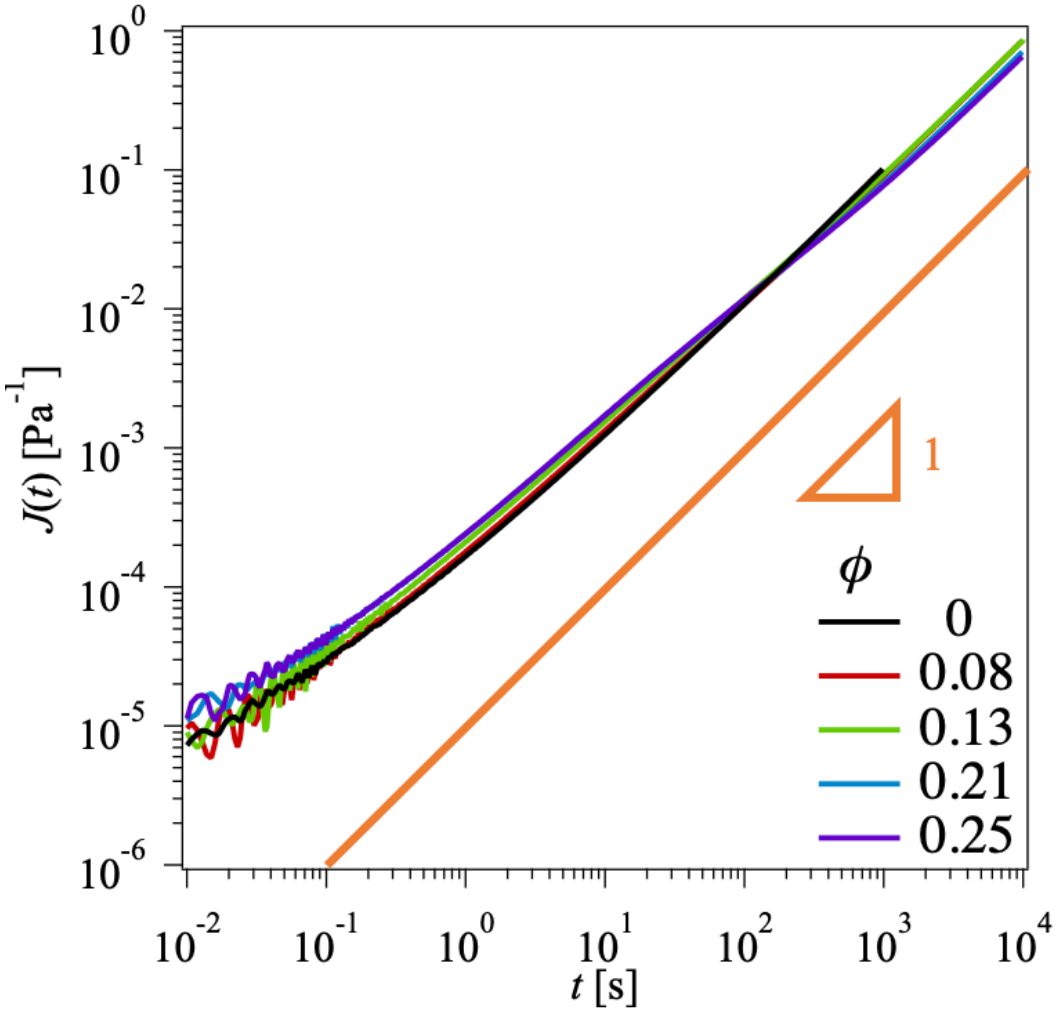

図 3.11　粒径 7μm の OBSH を用いて発泡した気泡の体積分率の異なる溶融 LDPE 発泡体のクリープ測定の結果

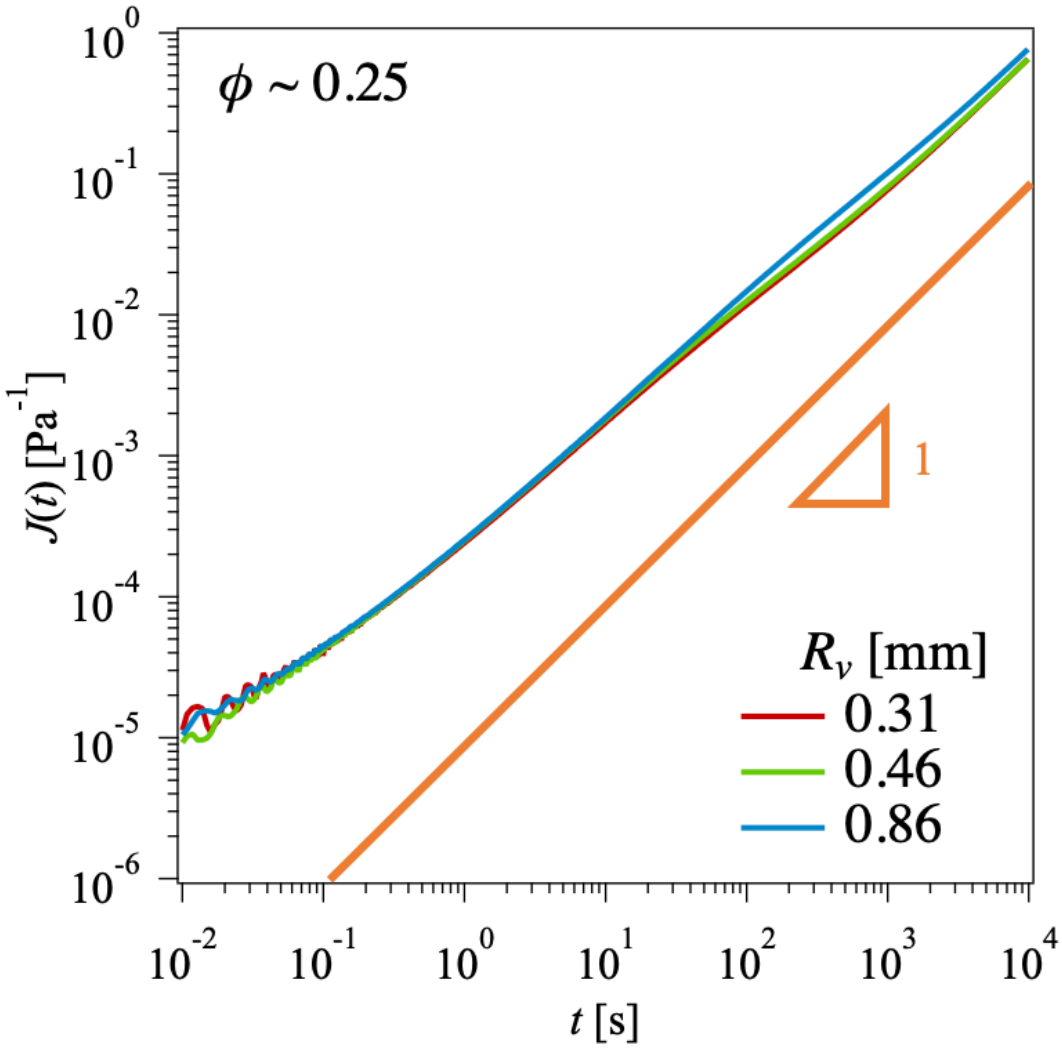

図 3.12　粒径 $7, 40-100, 100-21\mu$m の OBSH を用いて発泡した気泡の体積分率の近い溶融 LDPE 発泡体のクリープ測定の結果

図 3.11,3.12 双方において、$t < 10^{-1}$s の短時間領域で慣性の影響により $J(t)$ の値が大きくぶれていることがわかる。図 3.11 において $t < 10^2$s 以下の時間領域では気泡の体積分率の増加に対して $J(t)$ が増加しているのに対し、$t > 10^2$s の長時間領域ではその依存性が逆転していることがわかる。3.11 においては $t < 10$s の時間領域において、$J(t)$ は平均気泡半径に対して依存性を示さないのに対し、$t > 10$s の時間領域においては気泡半径の増大に伴い $J(t)$ が増加している様子が見て取れる。また図 3.11,3.12 からわかるように $\phi = 0.08$〜0.25 までのデータ、$R_v = 0.31$〜0.86 までのデータにおいて $J(t)$ の終端における傾きが 1 に近い値を取っていることから、終端緩和までの測定がほぼ完了していると考えられる。

3.5　表面張力測定の結果

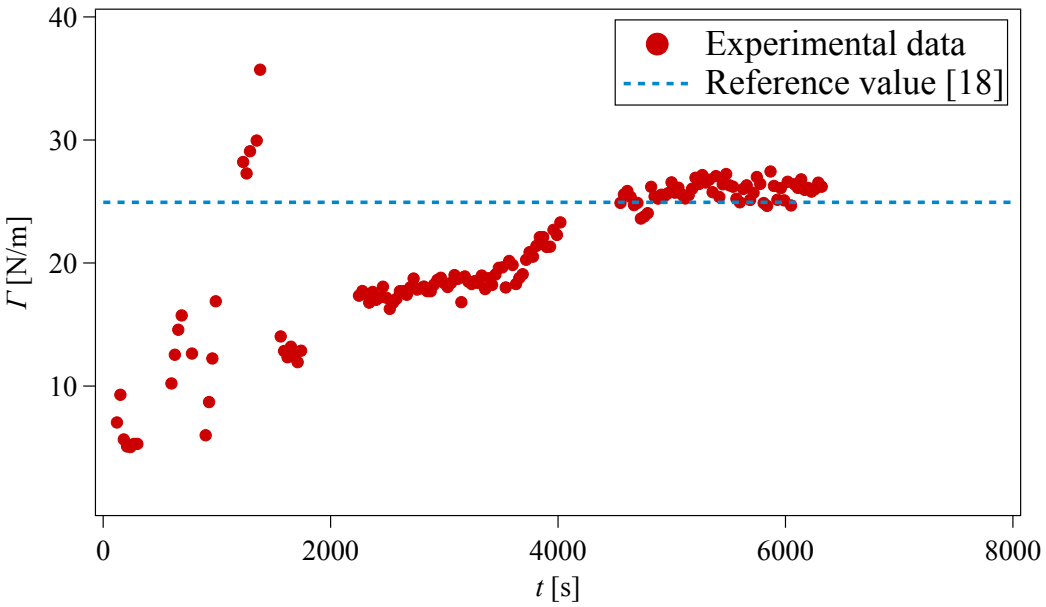

図 3.13　ペンダントドロップ法を用いた溶融 LDPE の表面張力の時間変化 (文献値は Kwok らの研究 [18] より引用)

図 3.13 はペンダントドロップ法を用いた溶融 LDPE の表面張力の時間変化を示す。横軸が示すのは液滴を滴下し始めてからの経過時間、縦軸が示すのは液滴の形状から算出した表面張力である。赤色のマーカーが今回の実験値、青色の点線は Kwok らの研究 [18] における溶融した LDPE の静的表面張力の測定値を表している。グラフから、溶融 LDPE の表面張力は液滴形成時から徐々の上昇し、t〜5000s あたりから定常値に収束している様子が見て取れる。以降においては本実験の $t > 5000$s の時間領域における表面張力の平均値を、本実験で用いた LDPE の 130°C における静的表面張力の値として用いる。また参考として以下に $t = 6000$s 近傍における液滴の写真を示す。

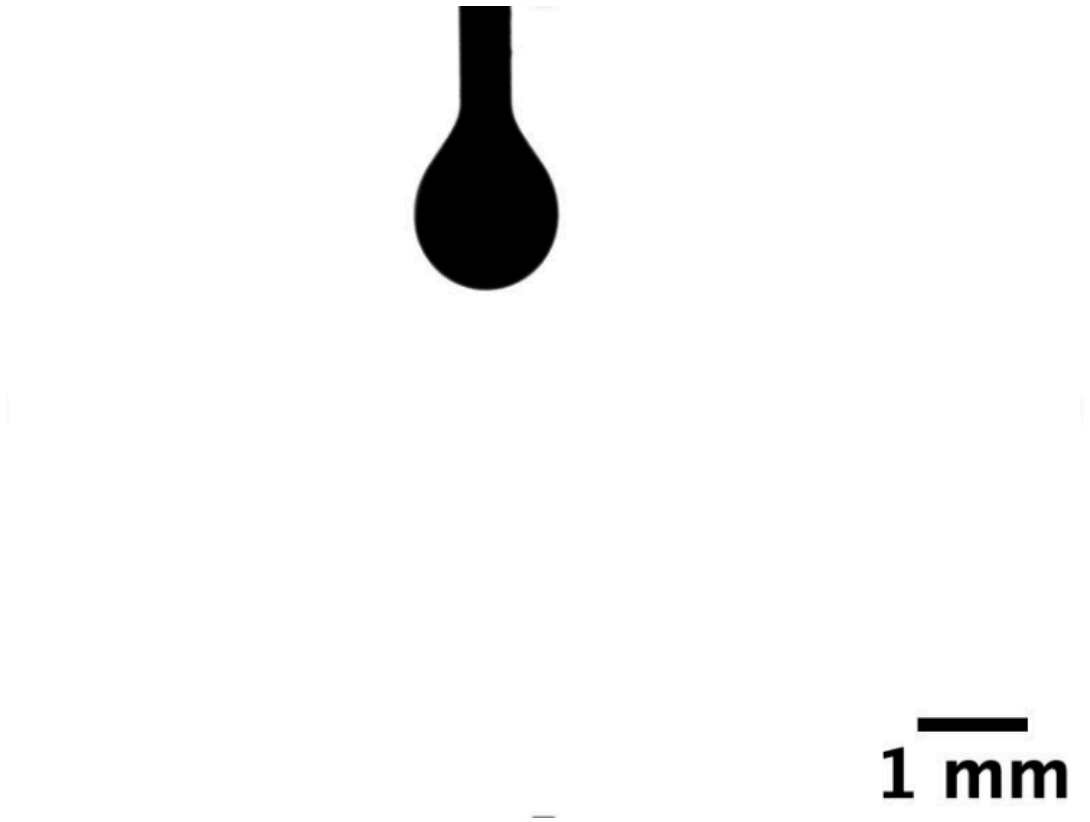

図 3.14　図 3.13 に示す測定の $t = 6000s$ 近傍における液滴の形状

図 3.14 から針先に熱力学的に妥当な形状の直径 1.5mm 程度の溶融 LDPE の液滴が形成されていることがわかる。

第 4 章

解析

4.1　線形粘弾性係数間の変換

後述の補足の A.3.5 節で述べた方法をもとに、3.4 節で得られた時間に対するクリープコンプライアンス $J(t)$ を周波数に対する動的粘弾性 G', G'' に変換し極低周波数側の動的粘弾性を得る。しかし本研究に用いている溶融 LDPE 発泡体は非平衡系であり、一般に線形粘弾性係数間の変換が成立する保証がない。そのため変換が成立しているかどうかを確かめるべく、クリープ測定の結果から変換を施した動的粘弾性と振動測定から直接測定した動的粘弾性との比較を行った。その結果を図 4.1〜図 4.2 に示す。なお、実際の数値データの変換には Evans ら [19] の方法を用いた。

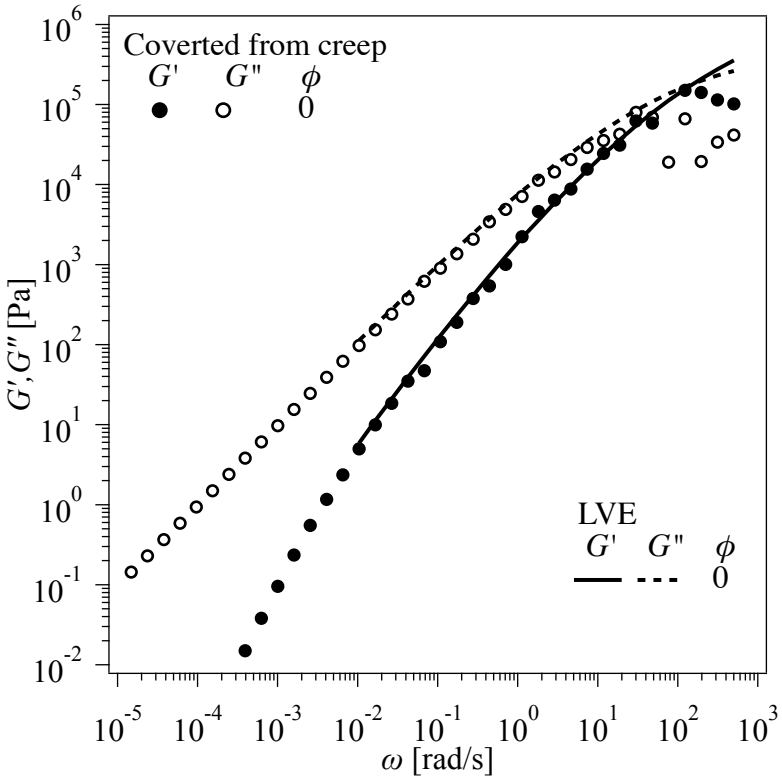

図 4.1　直接的な動的測定による G', G'' とクリープ測定の結果を変換した G', G'' の比較 (溶融 LDPE)

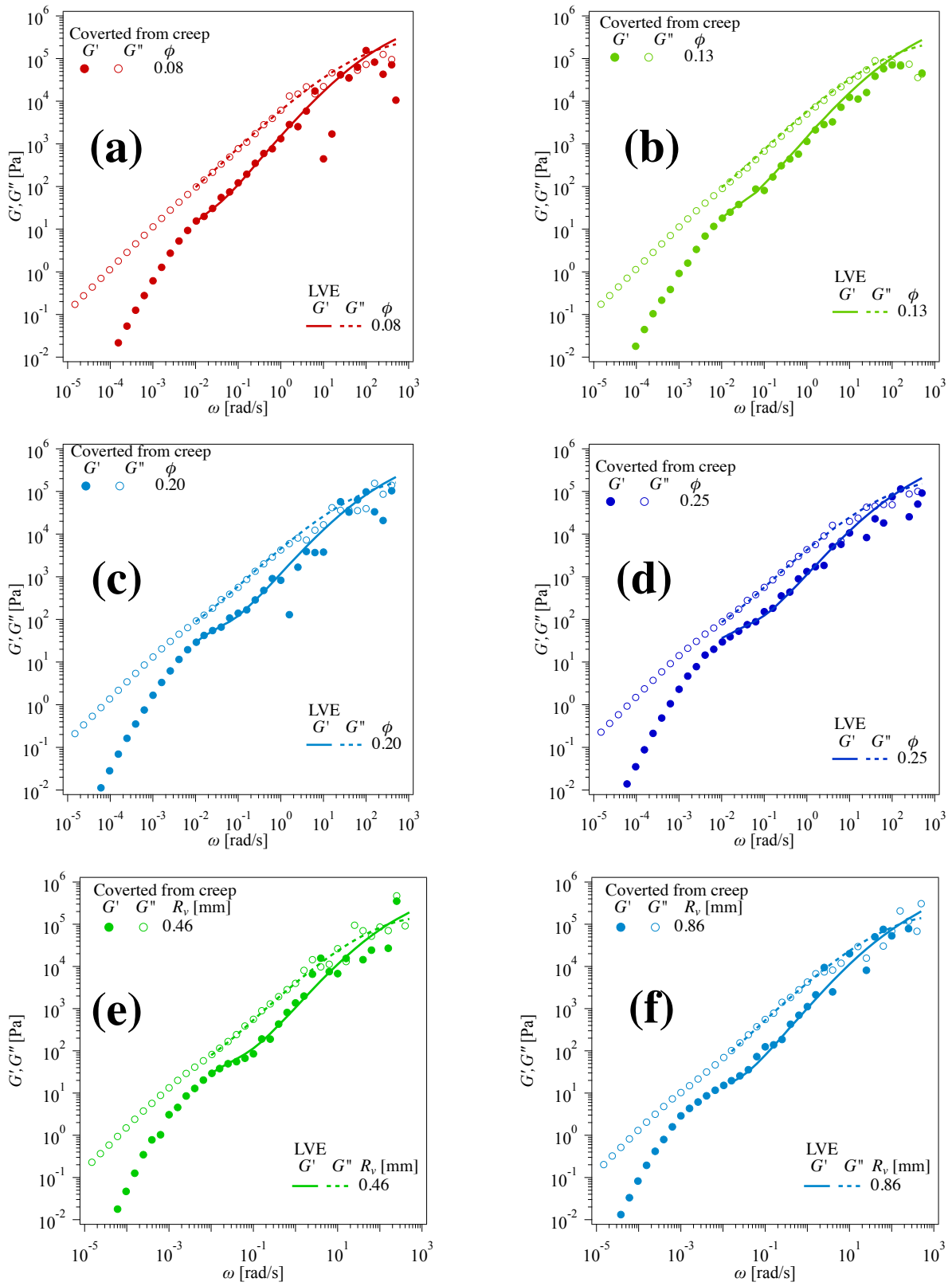

図 4.2　直接的な動的測定による G', G'' とクリープ測定の結果を変換した G', G'' の比較　(a)〜(d) は粒径 7μm の OBSH を用いて発泡した試料 ((a)$\phi = 0.08$, (b)$\phi = 0.13$, (c)$\phi = 0.20$, (d)$\phi = 0.25$) (e)〜(f) は $\phi \sim 0.25$ の試料 ((e) 粒径 40-100μm の OBSH を用いて発泡, (f) 粒径 100-212μm の OBSH を用いて発泡)

丸のマーカーはクリープ測定の結果から変換した動的粘弾性を、実線及び点線は振動測定によって直接得た $G^*(\omega)$ を表している。図 4.1〜図 4.2 の全てのデータで、$\omega > 10$ rad/s の領域においてクリープ測定の結果から変換を施した動的粘弾性が安定していないことがわかる。これは図 3.11,3.12 からもわかる通り、クリープ測定の短時間側のデータが慣性の影響により安定していないことに起因している。また図 4.1〜図 4.2 において、10^{-2} rad/s $< \omega < 10$ rad/s の領域でクリープ測定から変換した動的粘弾性と振動測定によって直接得た動的粘弾性がほぼ一致していることから、$J(t)$ から $G'(\omega), G''(\omega)$ への変換は成立していると考えられる。

図 4.1〜図 4.2 の結果を踏まえ、クリープ測定から変換した動的粘弾性と振動測定によって直接得た動的粘弾性を組み合わせることで取得した溶融 LDPE 発泡体の広域における動的粘弾性を図 4.3,4.4 に示す。

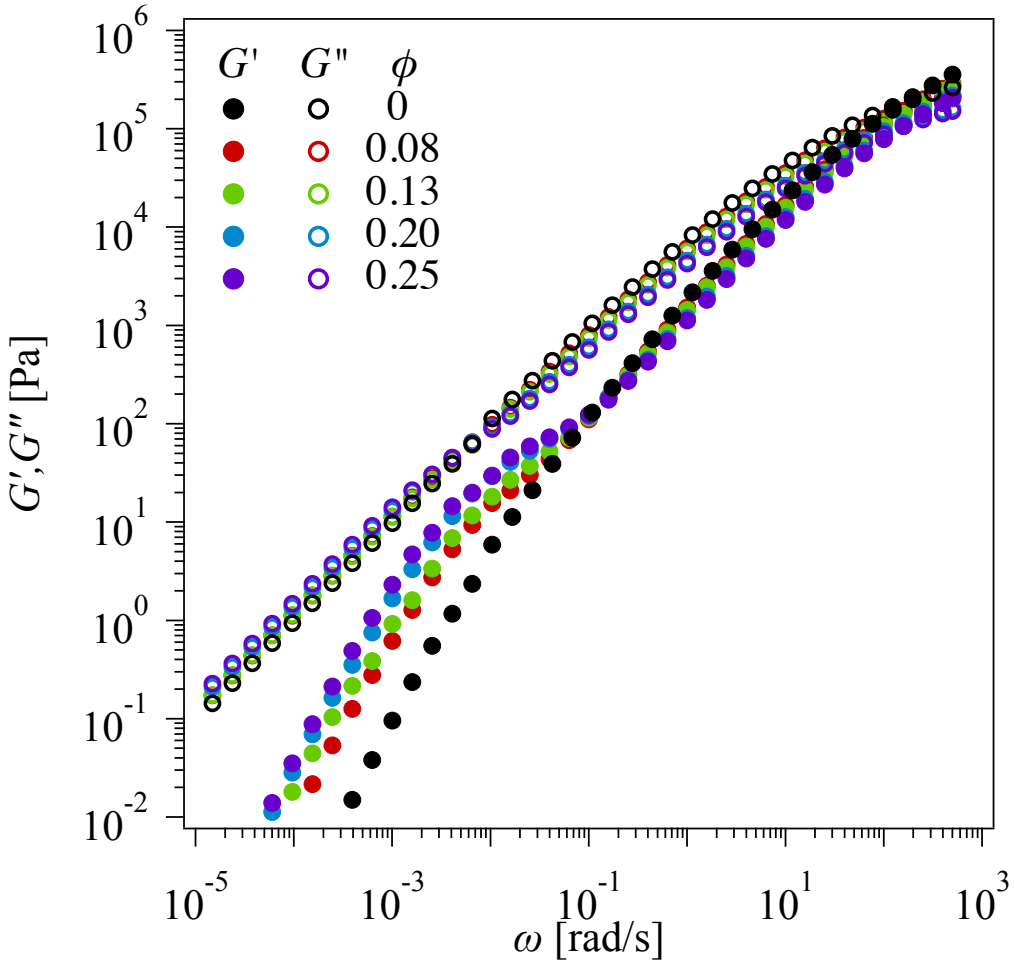

図 4.3　気泡の体積分率の異なる溶融 LDPE 発泡体の広い周波数領域における動的粘弾性 ($R_v \sim 0.3$ mm)

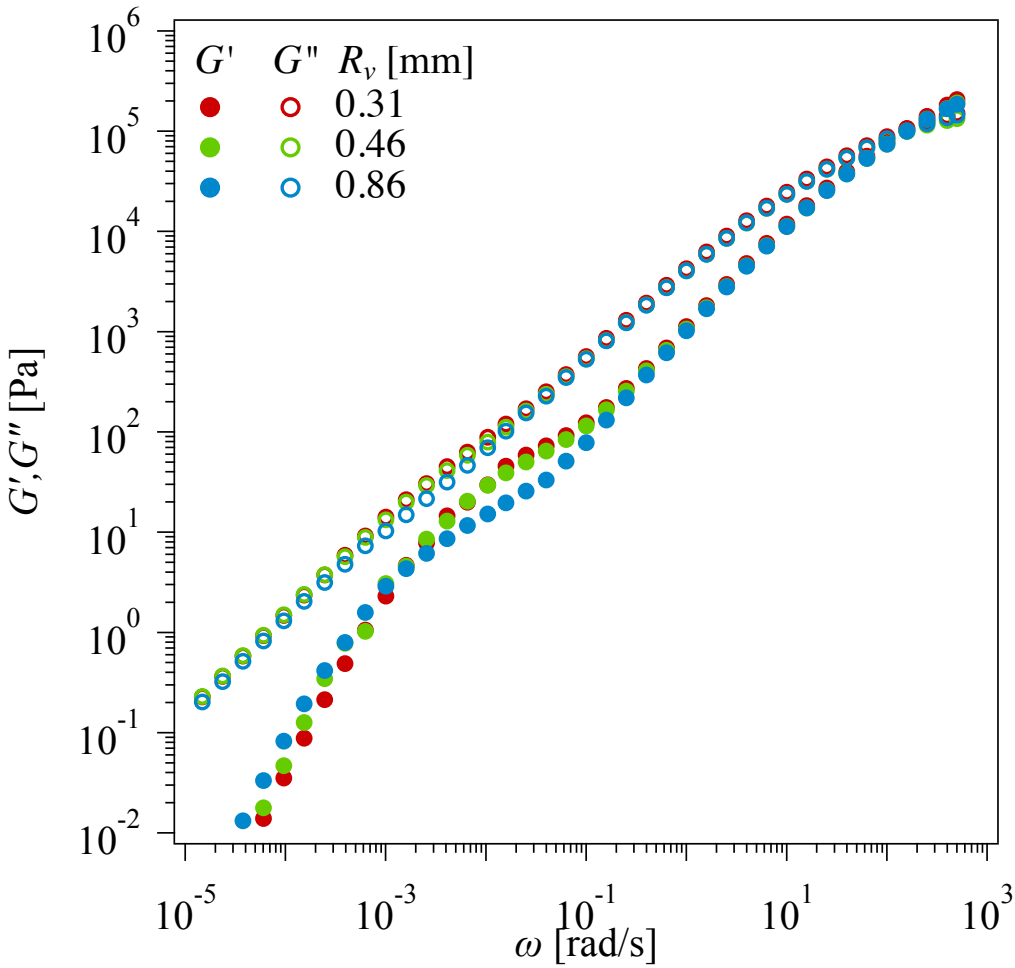

図 4.4　気泡平均半径の異なる溶融 LDPE 発泡体の広い周波数領域における動的粘弾性 ($\phi \sim 0.25$)

図 4.3,4.4 から、今回測定した全ての溶融 LDPE 発泡体において $\omega = 10^{-3}$〜10^{-1} rad/s 付近にひとつ大きな G' のショルダーが存在することがわかる。また気泡の体積分率の増加に対しては、$\omega < 10^{-2}$ rad/s においても 10^{-2} rad/s $< \omega < 10^{-1}$ rad/s の領域と同様にどの周波数においても G', G'' の値が減少している。このことから $\omega = 10^{-3}$〜10^{-1} rad/s 付近にある G' のショルダーが示す緩和モードの緩和強度が気泡の体積分率の増加に伴い増加していることがわかる。一方で、気泡半径の増加に対しては、極低周波領域において 10^{-2} rad/s $< \omega < 10^{-1}$ rad/s の領域とは依存性が逆転し、G', G'' の値が増加していることが見て取れる。このことから気泡半径の増大に伴い、$\omega = 10^{-3}$〜10^{-1} rad/s 付近の G' のショルダーが示す緩和モードの緩和時間が長く、緩和強度が弱くなっていることがわかる。

4.2　Palierne のモデル

4.1 節で得られた溶融 LDPE 発泡体の広い周波数領域における動的粘弾性と Palierne のモデルとの比較を考える。1.2.2 節で述べたように、Palierne のモデルはエマルジョンの線形粘弾性に対して考案されたものであり、分散媒・分散層となる流体の粘弾性緩和に加えて、分散層粒子の形状の変形に対する緩和を考慮している。今回の比較に際しては式 1.31.4 の $\beta', \beta'' = 0$ として計算した式 (1.8)〜(1.10) のモデルを用いている。Palierne のモデルの対象とされているエマルジョンでは分散相として非圧縮製の流体が想定されているが、本研究の対象である溶融 LDPE 発泡体では圧縮性の気体が分散している。今回は簡単

のため、本研究に Palierne のモデルを適応する際はこの分散相となる流体の圧縮性の違いを無視して考える。また本系において分散相となる気体の弾性率は分散媒となる溶融 LDPE の弾性率よりも優位に低いために $G_M^* \gg G_I^*$ として式 (1.9),(1.10) を式 (4.1),(4.2) のように近似した。

$$E \approx -32{G_M^*}^2 + \frac{16\Gamma}{R_v}G_M^* \tag{4.1}$$

$$D \approx 48{G_M^*}^2 + \frac{40\Gamma}{R_v}G_M^* \tag{4.2}$$

分散媒の複素せん断弾性率 G_M^* に関しては溶融 LDPE の複素せん断弾性率を、分散相の体積分率 ϕ については 2.2 節で測定した 25°C における気体の体積分率を用いて比較を行う。界面張力 Γ には 2.7 節で測定したデータを用いる。図 3.5 定常状態となっている $t > 5000s$ における溶融 LDPE の表面張力の平均値を Γ とする。また分散相の半径に関しては 2.6 節で測定したクリープ測定後の試料の体積平均半径 R_v を代表値として用いる。

以上の条件をもとに、図 4.3,4.4 に示した種々の溶融 LDPE 発泡体の広域動的粘弾性と Palierne のモデルとを比較した結果を図 4.5,4.6 に示す。

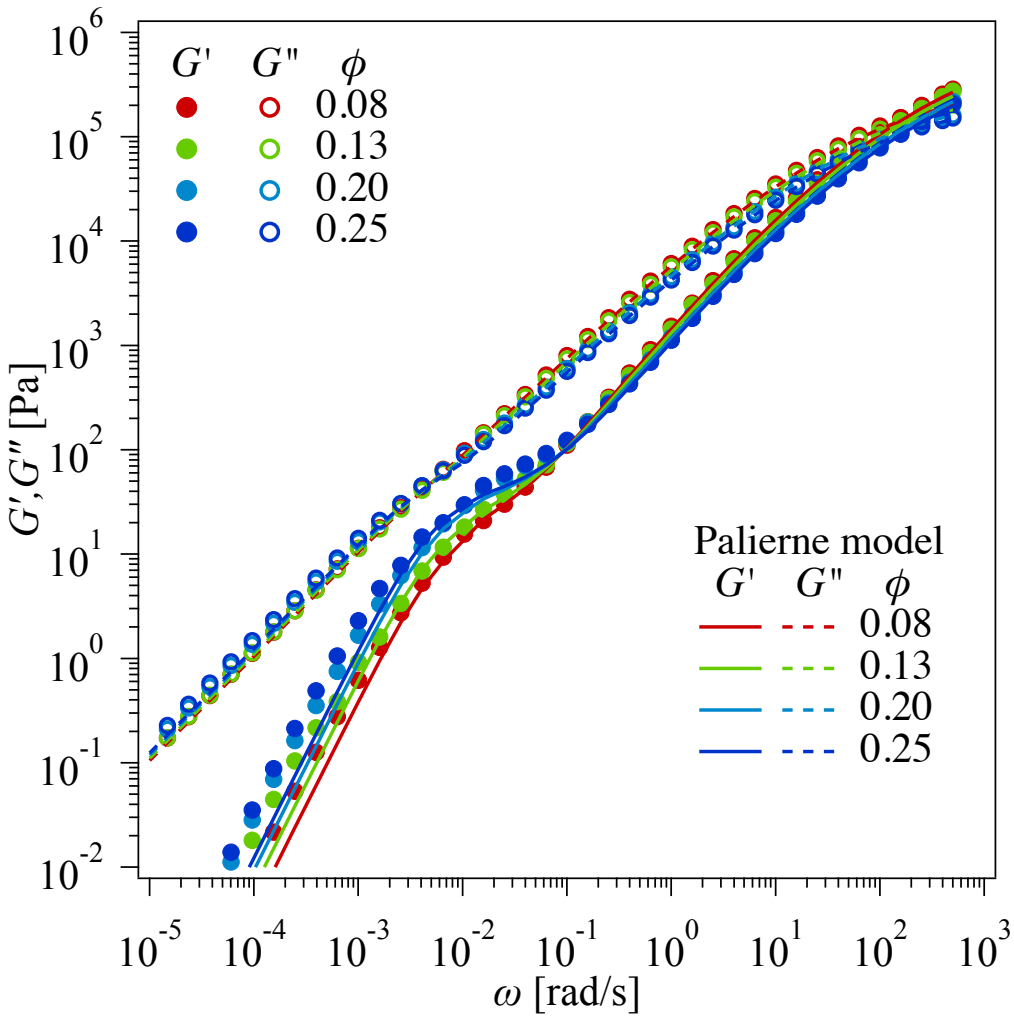

図 4.5　気泡の体積分率の異なる溶融した LDPE 発泡体の動的粘弾性と Palierne のモデルとの比較 ($R_v \sim 0.3$ mm)

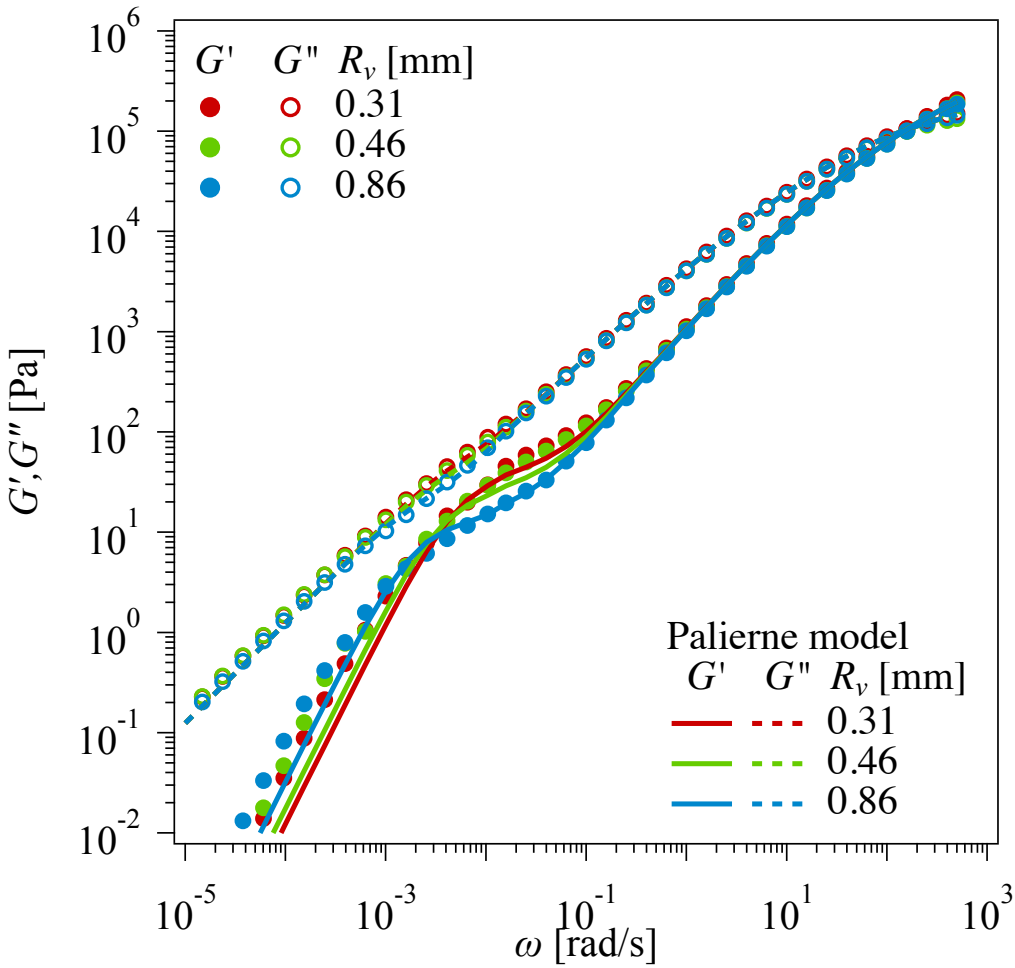

図 4.6　平均気泡半径の異なる溶融した LDPE 発泡体の動的粘弾性と Palierne のモデルとの比較 ($\phi \sim 0.25$)

図 4.5,4.6 において、$\omega > 10^{-2}$ rad/s の領域では Palierne のモデルは概ね溶融 LDPE 発泡体の動的粘弾性を記述できていることがわかる。一方で、$\omega < 10^{-2}$ rad/s の周波数領域では全ての実験データにおいて Palierne のモデルとのズレが生じていることがわかる。また同周波数領域にて、Palierne の予測値 G', G'' の値が実験データが示す G', G'' を下回っていることから、溶融 LDPE 発泡体の線形粘弾性には、Palierne のモデルでは考慮されていない何かしらの運動に起因する緩和モードが存在する可能性が示唆される。以降においてはこの緩和モードのことを遅い緩和モードと呼称する。

4.3　遅い緩和モード

4.2 節で述べた Palierne のモデルでは考慮されていない遅い緩和モードに関してさらに詳しく調べるため、Palierne のモデルに単一の Maxwell モードを足し合わせる形で溶融 LDPE 発泡体の動的粘弾性に対するフィッティングを行なった。フィッティングに用いた数式は式 (4.3)〜(4.5) の通りである。

$$\Delta G = \sum_{\omega} \left((\log G'(\omega) - \log G'_{\mathrm{fit}}(\omega))^2 + (\log G''(\omega) - \log G''_{\mathrm{fit}}(\omega))^2 \right) \tag{4.3}$$

$$G'_{\mathrm{fit}} = G'_{\mathrm{Palierne}}(\omega) + G_M \frac{(\omega\tau_M)^2}{1+(\omega\tau_M)^2} \tag{4.4}$$

$$G''_{\mathrm{fit}} = G''_{\mathrm{Palierne}}(\omega) + G_M \frac{\omega\tau_M}{1+(\omega\tau_M)^2} \tag{4.5}$$

$G'(\omega), G''(\omega)$ は測定した溶融 LDPE 発泡体の貯蔵･損失弾性率、$G'_{\mathrm{Palierne}}(\omega), G''_{\mathrm{Palierne}}(\omega)$ は図 4.5,4.6 で比較に用いた Palierne のモデルにおける貯蔵・損失弾性率を表す。今回は、加えた Maxwell モードの緩和時間 τ_M および緩和強度 G_M を変数として Levenberg-Marquardt 法を用いて 2 乗誤差 ΔG が最小になるようフィッティングを施した。フィッティングの結果を図 4.7 に示す。

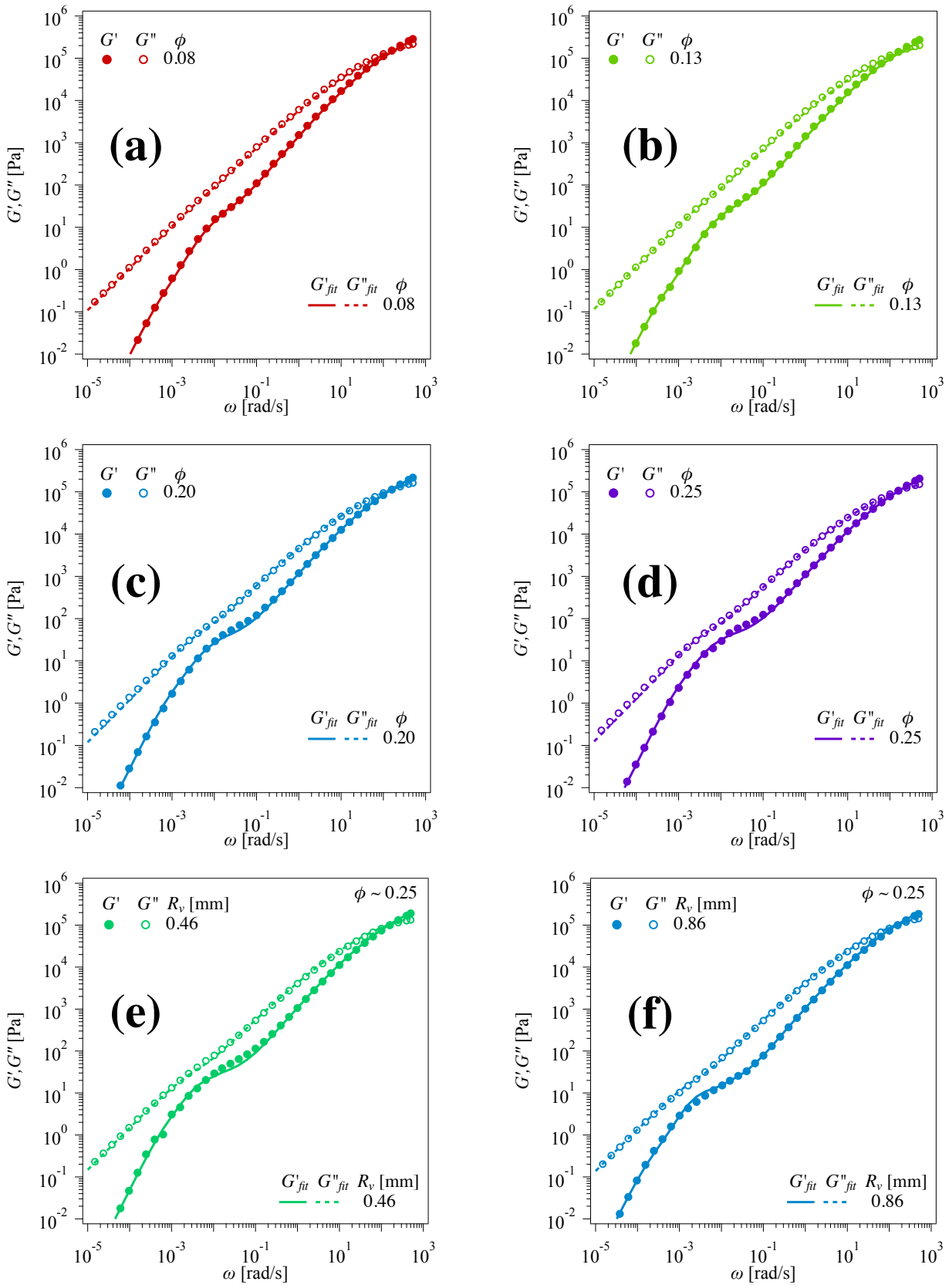

図 4.7　式 (4.4),(4.5) によるフィッティング　(a)〜(d) は粒径 7μm の OBSH を用いて発泡した試料 ((a)$\phi = 0.08$, (b)$\phi = 0.13$, (c)$\phi = 0.20$, (d)$\phi = 0.25$) (e)〜(f) は $\phi \sim 0.25$ の試料 ((e) 粒径 40-100μm の OBSH を用いて発泡, (f) 粒径 100-212μm の OBSH を用いて発泡)

図 4.7 から、遅い緩和モードは単一の Maxwell モードでうまく表せていることがわかる。

次にフィッティングに用いた単一 Maxwell モードの緩和強度 G_M および緩和時間 τ_M の気泡の体積分率と体積平均気泡半径に対する依存性を図 4.8〜4.9 に示す。

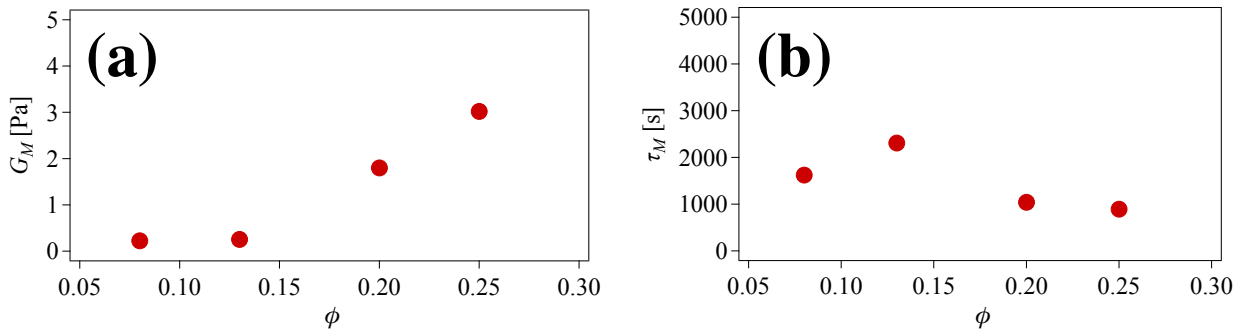

図 4.8　遅い緩和モードの気泡の体積分率の変化に対する依存性　(a) の縦軸は緩和強度 G_M (b) の縦軸は緩和時間 τ_M

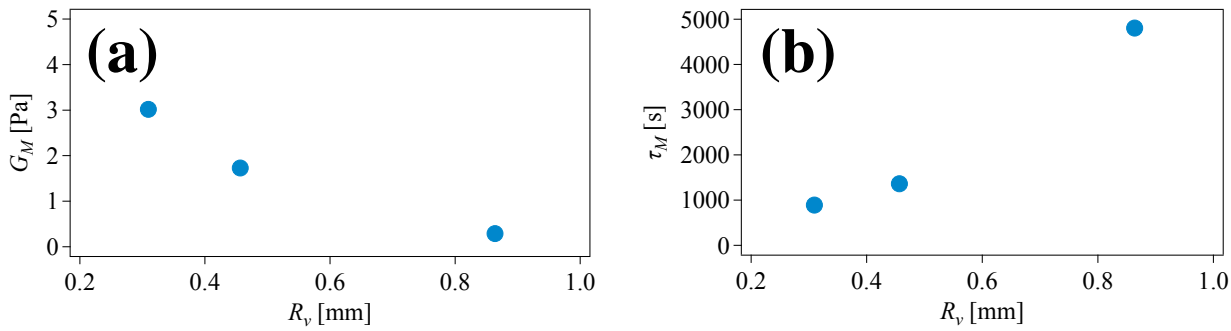

図 4.9　遅い緩和モードの気泡の体積平均気泡半径の変化に対する依存性　(a) の縦軸は緩和強度 G_M (b) の縦軸は緩和時間 τ_M

図 4.8 から、遅い緩和モードは気泡の体積分率に対して緩和時間は大きく変化せず、緩和強度のみが気泡の体積分率の増加に伴い増加していることがわかる。また図 4.9 から遅い緩和モードの緩和時間は気泡半径の増大に伴い増加する一方で、緩和強度は気泡半径の増加に伴い低下していることが見て取れる。

第 5 章

考察

5.1 Palierne のモデルが表す緩和モード

4.2 節で述べたように、図 4.5,4.6 から $\omega > 10^{-2}$ rad/s の周波数領域において Palierne のモデルが溶融 LDPE 発泡体の動的粘弾性をよく再現している。このことから式 (4.1),(4.2) で行なった近似は妥当であったと考えられる。また $\omega = 10^{-2}$ rad/s 近傍にある気泡の形状緩和に起因するとみられる G' のショルダーについて Palierne のモデルの予測値が実験値と一致していることに加え、$\omega > 10^{-2}$ rad/の周波数領域で他の緩和モードの発現も見られないことから、少なくともこの周波数領域においてはモデルを適応する際に無視した気泡の圧縮性の影響はないと考えられる。

5.2 遅い緩和モードが帰属する運動について

5.2.1 表面張力の緩和

1.2.2 節で述べたように Jacobs らの研究 [15] から PS 中に PMMA が粒子状に分散している PS/PMMA ポリマーブレンドの系においても本研究の対象である溶融 LDPE 発泡体と同様に、Palierne のモデルが表す分散相粒子の形状緩和よりも遅い緩和モードが存在することがわかっている。彼らは Palierne のモデルに対する解析から、この遅い緩和モードは界面のせん断や膨張に対する粘弾性緩和に起因すると考察している。また Jacobs らが用いたものとは物質は異なるが、PS/LDPE 界面の物性についての研究を Arashiro,Demarquette[16] が行なっている。Arashiro,Demarquette はペンダントドロップ式界面張力系を用いて、PS/LDPE 間の表面張力の時間変化を調べており、PS/LDPE 間の表面張力の緩和を観察している。これらの事実からポリマーブレンドの遅い緩和モードが界面の粘弾性によって発現している可能性は高いと考えられる。また、本研究に用いた溶融 LDPE 発泡体についても、分散相流体の圧縮性に違いはあるが、ポリマーブレンドと同様に変形できる界面を持つ系であることから、界面張力の緩和に起因して遅い緩和モードが発現している可能性はある。しかし一方で、Arashiro,Demarquette の研究同様にペンダントドロップ式の表面張力計で溶融 LDPE の表面張力の時間変化を測定した結果である図 3.13 をみるとわかる通り、溶融 LDPE の表面張力は液滴形成時から減少することなく定常値に至っており、そこから線形粘弾性から推測される遅い緩和モードの緩和時間である 10^3 秒程度が経過してもなお緩和する様子は見られない。このことから、少なくとも本研究に用いた溶融 LDPE 発泡体においては、界面張力の緩和に起因する緩和モードは発現していないのではないかと考えられる。

5.2.2　気泡配置の緩和

1.2.1 節で述べたように、液体中に固体粒子が分散したサスペンジョンにおいて、粒子のブラウン運動による緩和が終端緩和として現れることがある。今回はサスペンジョン系と同様に気泡の重心位置が気泡自身のブラウン運動によって緩和し、その運動が遅い緩和モードとして発現している可能性について考える。

最長緩和が粒子のブラウン運動によって支配されている系では、図 1.6 が示すように $\tau_w \propto \tau_p$ なる関係が成立することが知られている。この関係を本研究において測定した溶融 LDPE 発泡体に当てはめて考える。図 3.5(b) よりわかる通り、本系における最長緩和である遅い緩和モードの緩和時間 τ_G は ϕ にほとんど依存しない。このことから $\tau_G \propto \tau_p$ となることを考えれば、τ_p も ϕ に対して依存性を持たないこととなる。加えて式 (1.1) から a 定数より、遅い緩和モードがブラウン運動による緩和に起因すると考えると $D(\phi)$ が ϕ に対して依存性を持たないことになる。しかし、図 1.5 で示すように $D(\phi)$ は一般的に ϕ に対して強い依存性を持つことが知られている。また式 (1.1) 中に示した粒子の自己拡散係数 $D(\phi)$ は粒子の希薄極限において式 (5.1) のように記述できる。

$$D(\phi) = D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta_m a} \tag{5.1}$$

ここで k_B はボルツマン定数、T は絶対温度、η_m は分散媒のゼロせん断粘度である。この分散粒子の希薄極限における自己拡散係数を用いて、式 1.1 から分散粒子の希薄極限における Peclet 時間 τ_p が式 (5.2) のように求められる。

$$\tau_p(0) = \frac{\pi\eta_m a^3}{k_B T} \tag{5.2}$$

式 5.2 を用いて本研究で用いた溶融 LDPE 発泡体の希薄極限における Peclet 時間を求めると $\tau_p(0) \sim 10^{15}$s となり、10^3s 程度の遅い緩和モードの緩和時間とは大きく離れた値となる。このことからも今回の遅い緩和モードがブラウン運動による緩和に起因するとは考えにくい。

5.2.3　気泡の圧縮性の影響

Palierne のモデルで考慮されていない運動モードとして、気泡の収縮・膨張による運動が考えられる。1.2.2 節で述べたように、Palierne のモデルは非圧縮流体中に非圧縮流体が分散したエマルジョン系に対して考えられているものであり、今回溶融 LDPE 発泡体の線形粘弾性に対してモデルを適応するのに際しては 4.2 節の通り分散流体の圧縮性を無視している。このため、分散流体の圧縮性の違いが Palierne のモデルとのズレとして現れている可能性がある。

遅い緩和モードが気泡の収縮・膨張の運動に起因するものだと仮定する。気泡の収縮・膨張による運動は、Palierne のモデルが考える球形からずれた気泡が球形に戻るといった気泡形状の変形・復元のモードと同様、個々の気泡に独立な運動モードである。そのため、気泡間の流体相互作用や気泡同士の接触といった相関が小さいと考えられる希薄〜準希薄状態において、この運動の緩和時間は気泡の分率によって大きく変化せず、緩和強度は系に含まれる気泡の個数に応じて増加すると予測される。また Palierne の

モデルが考える気泡形状の変形・復元のモードと同様に、収縮・膨張した気泡の緩和においても気泡サイズが大きくなるほど形状変化に時間がかかり、緩和時間が長くなることが予想される。これらの予測と図 4.8〜4.9 が示す結果は矛盾しない。このことから今回観測された溶融した LDPE 発泡体における遅い緩和モードは気泡の膨張・収縮に起因するのではないかと考えられる。

5.2.4　気泡の粗大化の影響

本研究に用いている溶融 LDPE 発泡体は非平衡系であり、時間が経過するにつれて徐々に気泡が合一を繰り返し、長時間極限においては気泡が全て抜け溶融 LDPE となる。本研究においては気泡が粗大化を起こす時間スケールよりも短い時間で測定を行うことで、溶融 LDPE 発泡体が擬似的な平衡状態にあるとして線形粘弾性の解析を行なっている。実際に測定時間スケールの範囲内において気泡が顕著な粗大化を起こしていないことは 10 分間の加熱処理のみを施した試料と、10 分間加熱した後に 10000 秒程度のクリープ測定を行なった試料の平均気泡半径がほとんど変わらないことから確認している。しかし溶融 LDPE 発泡体が本質的に非平衡系である以上、今回の測定時間の範囲内においても多少の粗大化は進行しているはずである。その影響が遅い緩和モードとして動的粘弾性に現れていることが考えられる。

第 6 章

結論

溶融 LDPE 発泡体の線形粘弾性の測定および解析を行った。クリープ測定と動的粘弾性測定を組み合わせることにより、溶融 LDPE 発泡体の幅広い周波数領域における動的粘弾性を取得した。この測定結果を粘弾性体で構成されたエマルジョンの線形粘弾性に対するモデルである Palierne のモデルと比較した。その結果溶融 LDPE 発泡体は、エマルジョン系と同様にマトリックスである LDPE の緩和モードと気泡形状の復元を表す緩和モードを持つことがわかった。加えて、本研究における測定において溶融 LDPE 発泡体の線形粘弾性に気泡形状の復元を表す緩和よりもさらに遅い緩和モードが発現した。この遅い緩和モードの由来として、界面張力の緩和・気泡配置の緩和が考えられるが、考察の結果いずれも今回得られた遅い緩和モードの特徴とは一致しなかった。他に考えうる遅い緩和モードの由来としては、気泡の圧縮性の影響や気泡の粗大化の影響がある。気泡の圧縮性に関しては本研究で比較に用いた Palierne のモデルでは考慮されていない。この気泡の圧縮性由来で発現すると考えられる緩和モードとして気泡の圧縮・膨張の緩和モードがある。この緩和モードが示すと予測される緩和時間・緩和強度の気泡半径および体積分率に対する依存性と今回得られた遅い緩和モードが示す緩和時間・緩和強度の気泡半径および体積分率に対する依存性が定性的な一致を示したことから、遅い緩和モードが気泡の収縮・膨張に起因する可能性が考えられる。また本研究における測定にあたっては気泡が顕著な粗大化を起こしていない事を確認しているが、溶融 LDPE 発泡体は本質的に非平衡系であるため、全く気泡が合一を起こしていないとは考えにくく、測定中に生じる少量の気泡の合一が新たな緩和モードとして現れている可能性が示唆される。

第 7 章

謝辞

本論文執筆に際して、まず研究室に配属されてからの 3 年間数多くの発表の機会を与えてくださり、また大変ご多忙の中、研究について右も左もわからなかった頃から熱心にご指導ご鞭撻いただきました本学増渕雄一教授に厚く感謝を申し上げます。加えまして研究の進め方と研究に対する姿勢を真摯にご教授いただきました本学畝山多加志准教授、我々学生に寄り添いながら優しく共に研究活動に取り組んでいただきました本学土肥侑也助教、北陸先端科学技術大学院大学木田拓充助教、北海道大学山本哲也特任准教授にも感謝申し上げます。また本学松永克志教授には本論文執筆にあたりまして副査を引き受けていただき、論文内容に関する貴重なご意見等をいただきました。誠にありがとうございました。本研究室の学生の皆様にも感謝したいと思います。私の拙い英語を根気よく聞いてくださり、会話する過程で外国人とのコミュニケーションに対象の自信を持たせてくれた LIxin、研究を始めたばかりで生まれたての子鹿のような私たちを繰り返し優しく指導してくださった草田さん、井上さん、後藤さん、佐々木さん。研究以外の面でも研究室生活を楽しませてくださった木津さん、斉藤さん、広井さん、仲井さん。凡庸な私たちをそれでも慕い、支えてくれた磯田くん、榎本くん、大石くん、北村くん、白石くん、安井くん。不甲斐ない先輩をそれでも頼ってついてきてくれた市川くん、神谷くん、鈴木くん、山崎くん、山脇くん。最後に研究生活において辛い時も共に支え合い、一緒にやってきた同期の河井くん、福永くん、山本くん。ありがとうございました。

新型コロナウイルス感染症が猛威を振るい、全てのことが例年通り行かず苦しいことの多い 3 年間となりましたが、どうにか修士論文の執筆にまでこぎつけられたのも一重に皆様のおかげであります。末筆として、改めて私と関わった全ての方々に感謝の言葉を述べたいと思います。誠にありがとうございました。

付録 A

Appendix レオロジーの基礎と測定手法

A.1　弾性

物質に力 (応力 σ) を加えた瞬間にひずみ γ が生じ、力を取り除いた瞬間にひずみが回復する物質のことを理想弾性体と呼ぶ。理想弾性体においてはひずみと応力の間に式 (A.1) が成立する。

$$\sigma = G\gamma \tag{A.1}$$

ここでの G は弾性率を表す。また式 (A.1) が示す法則をフックの法則と呼ぶ。

A.2　粘性

物質に力を加えた瞬間に一定のひずみ速度 $\dot{\gamma}$ で変形し、力を取り除いた後もひずみが回復しない性質を持つ物質を純粘性体と呼ぶ。純粘性体においては式 (A.2) が成立する。

$$\sigma = \eta\dot{\gamma} \tag{A.2}$$

ここでの η は粘度を表す。また式 (A.2) が示す法則をニュートンの粘度則と呼ぶ。

A.3　粘弾性

弾性体と粘性体の両方の性質を併せ持つ物質を粘弾性体と呼ぶ。粘弾性体の場合、式 (A.1) や式 (A.2) で示したような単純な応力とひずみ・ひずみ速度の比例関係は成り立たず、式 (A.3),(A.4) に示すように弾性係数及び粘性係数は時間と変形履歴の関数となる。

$$\sigma = G(t,\gamma)\gamma \tag{A.3}$$

$$\sigma = \eta(t,\gamma)\dot{\gamma} \tag{A.4}$$

A.3.1　線形領域

物質に与えられたひずみとひずみに対する応力がある係数を介して線形である領域を線形領域と呼ぶ。また線形領域範囲内における応力とひずみをそれぞれ線形応力、線形ひずみと呼称する。

A.3.2　線形粘弾性測定

線形応力、線形ひずみの範囲内において行われる粘弾性測定を線形粘弾性測定という。線形粘弾性測定における測定手法の例としては、応力緩和測定・クリープ測定・動的粘弾性測定などがある。線形粘弾性測定によって得られた各種粘弾性係数は、ボルツマンの重畳原理が成り立つことを仮定すれば複数の緩和モードの足し合わせとして記述できる。

A.3.3　動的粘弾性測定

ここでは特に線形領域における動的粘弾性測定について記述する。動的粘弾性測定は試料に与えた微小な振動ひずみに対する応力を測定する手法であり、クリープ測定や応力緩和などの静的な手法に比べ測定の感度と精度が高いことが特徴である。

$$\gamma = \gamma_0 \cos \omega t \tag{A.5}$$

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \\ &= \sigma_1 \cos \omega t - \sigma_2 \sin \omega t \end{aligned} \tag{A.6}$$

式 (A.5) における γ はひずみ、γ_0 はひずみ振幅を示し、式 (A.6) における σ は応力、σ_0 は応力振幅を示す。線形領域において物質は式 (A.5) のように与えられた刺激に対して、(A.6) 式第 1 項のような応答を返す。このときの位相差 δ は弾性体では 0、粘性体では $\pi/2$ を示し、粘弾性体においては 0〜$\pi/2$ の間の値をとり、(A.6) 式は第 2 項のように分解できる。この時の係数 σ_1, σ_2 を物質に与えられたひずみ振幅 γ_0 で割った値をそれぞれ貯蔵弾性率 ($G'(\omega)$)・損失弾性率 ($G''(\omega)$) と呼ぶ。$G'(\omega), G'(\omega)$ はそれぞれ与えられた振動ひずみの周波数に対して物質が示す応答における弾性成分の強さ、粘性成分の強さを表す。線形領域における動的粘弾性においては一般的に貯蔵・損失弾性率の周波数に対する依存性を議論する。

A.3.4　クリープ測定

試料に一定の応力 σ_0 を印加し、印加された応力に対して生じるひずみ $\gamma(t)$ を測定する方法をクリープ測定という。クリープ測定には瞬間的にステップひずみを印加して応力が緩和していく様子を測定する応力緩和測定よりも長時間緩和を安定して測定できるという特徴がある。測定で得られるひずみ $\gamma(t)$ を印加応力 σ_0 をで割った値をクリープコンプライアンス $J(t)$ と呼ぶ。クリープ測定では一般的にクリープコンプライアンスの時間に対する依存性を議論する。理想弾性体に対してクリープ測定をここなった場合、$J(t)$ は $t = 0$ において瞬時に定常値へと収束し、純粘性体に対して測定を行なった場合には $J(t) = \frac{1}{\eta} t$ となる。粘弾性体に対してクリープ測定を行なった場合、$t \to \infty$ の長時間極限で粘弾性固体においては $J(t) \sim \mathrm{const}$、粘弾性液体においては $J(t) \propto t/\eta$ となることがわかっている。

A.3.5　線形粘弾性係数間の変換

系が定常状態にあり、かつ粘弾性係数を介したひずみと応力の線形性が成立するとき、測定される各種粘弾性係数は互いの間の変換が可能となる。参考に以下に A.3.3 節で述べた $G'(\omega), G''(\omega)$ と A.3.4 で述べた $J(t)$ の間の関係を示す。

$$G^*(\omega) = \frac{1}{i\omega \hat{J}(\omega)} \tag{A.7}$$

$$\hat{J}(\omega) \equiv \mathcal{F}[J](\omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} J(t) e^{-i\omega t} dt \tag{A.8}$$

A.4　表面張力測定

A.4.1　ペンダントドロップ法

液体の表面張力を測定する手法として、ペンダントドロップ法がある。この手法では細い針の先に作成された液滴の形状から表面張力を算出する。液滴の概念図を図 A.1 に示す。

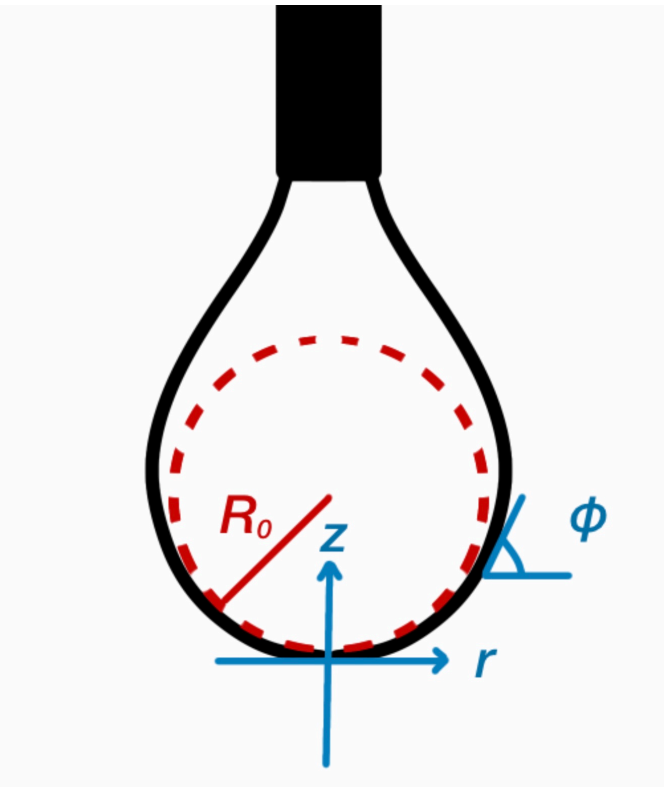

図 A.1　液滴の概念図

液滴の界面張力は重力下において以下のヤング-ラプラスの等式に従うことが知られている。

$$\gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)=\frac{2\gamma}{R_0}+\Delta\rho Z \tag{A.9}$$

ここで R_1,R_2 は界面が規定する位置 Z における 2 つの主曲率半径である。$\Delta\rho$ は液滴を形成する流体と周囲流体との密度差、R_0 は $Z=R=0$ の原点における曲率半径を示す。このヤング-ラプラスの等式は対称性から R_0 によって規格化された座標 $\bar{r},\bar{z}$ 及び界面に沿った長さ $\bar{s}$ と角度 ϕ を用いて式 (A.10)〜(A.12) のカップリングとして記述できる。

$$\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\bar{s}}=2-B_0\bar{z}-\frac{\sin\phi}{\bar{r}} \tag{A.10}$$

$$\frac{\mathrm{d}\bar{r}}{\mathrm{d}\bar{s}}=\sin\phi \tag{A.11}$$

$$\frac{\mathrm{d}/\bar{z}}{\mathrm{d}\bar{s}}=\cos\phi \tag{A.12}$$

ここで B_0 は以下の式 (A.13) の関係を満たす。

$$B_0=\frac{\Delta g R_0^2}{\gamma} \tag{A.13}$$

式 (A.10)〜(A.12) を $\bar{z}(0)=\bar{r}(0)=\phi(0)=0$ の境界条件のもとで解くことにより、解析的に界面張力 γ を計算することができる。

また Andreas らは (A.9) のヤング-ラプラスの等式の数値解をもとに液滴の形状因子 H を導入することにより、式 (A.14) を用いて界面張力が得られることを導いた。

$$\gamma=de^2\frac{\Delta\rho g}{H} \tag{A.14}$$

ここで H はドロップの最大半径 de とドロップの頂点から de だけ上部の点における液滴半径 ds の比 S を用いて式 (A.15) ように表される。

$$\frac{1}{H}=\frac{B_4}{S^a}+B_3S^3-B_2S^2+B_1S-B_0 \tag{A.15}$$

式 A.15 における係数 a 及び B_0〜B_4 は表 A.1 で与えられる。

表 A.1　係数 B_0〜B_4 まとめ [20]

Range of S	a	B_4	B_3	B_2	B_1	B_0
$0.401-0.46$	2.56651	0.32720	0	0.97553	0.84059	0.18069
$0.46-0.59$	2.59725	0.31968	0	0.46898	0.50059	0.13261
$0.59-0.68$	2.62435	0.31522	0	0.11714	0.15756	0.05285
$0.68-0.90$	2.64267	0.31345	0	0.09155	0.14701	0.05877
$0.90-1.00$	2.84636	0.30715	-0.69116	-1.08315	-0.18341	0.20970

参考文献

[1] M.F.Ashby L.J.Gibson. *Celluar solids structure and properties 2nd ed.* Cambridge university press , 1997.

[2] R. Höhler and S. Cohen-Addad. Rheology of liquid foam. *Journal of Physics Condensed Matter*, Vol. 17, p. 1041, 2005.

[3] R.M.Ahmed, A.Saasen, and E.Kuru. Critical Review of Foam Rheology Oil based drilling fluid View project Material for Zonal Isolation at Shallow Gas Zone View project. *Transactions of the nordic rheology society*, Vol. 11, , 2003.

[4] S.W.Joh, S.H.Lee, and J.R.Youn. Rheological behavior of polydispersed bubble suspensions in shear flows. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 50, No. 1, pp. 128–137, 2010.

[5] M.D.Torres, B.Hallmark, and D.L.Wilson. Determination of the shear and extensional rheology of bubbly liquids with a shear-thinning continuous phase. *Rheologica Acta*, Vol. 54, No. 6, pp. 461–478, jun 2015.

[6] H. Giesekus. A simple constitutive equation for polymer fluids based on the concept of deformation-dependent tensorial mobility. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 11, No. 1-2, pp. 69–109, jan 1982.

[7] M. D. Torres, F. Gadala-Maria, and D. I. Wilson. Comparison of the rheology of bubbly liquids prepared by whisking air into a viscous liquid (honey) and a shear-thinning liquid (guar gum solutions). *Journal of Food Engineering*, Vol. 118, No. 2, pp. 213–228, 2013.

[8] 新講座・レオロジー　日本レオロジー学会編. 一般社団法人　日本レオロジー学会, 2014.

[9] T.Shikata and D.S Pearson. Viscoelastic behavior of concentrated spherical suspensions. *Citation: Journal of Rheology*, Vol. 38, p. 601, 1994.

[10] J. F. Palierne. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. *Rheologica Acta*, Vol. 29, p. 204, 1990.

[11] J. G. Oldroyd. The elastic and viscous properties of emulsions and suspensions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 218, No. 1132, pp. 122–132, jun 1953.

[12] D Graebling, R Muller, and J F Palierne. Linear Viscoelastic Behavior of Some Incompatible Polymer Blends in the Melt. Interpretation of Data with a Model of Emulsion of Viscoelastic Liquids. *Macromolecules*, Vol. 26, pp. 320–329, 1993.

[13] S.Kitade, A.Ichikawa, N.Imura, Y.Takahashi, and I.Noda. Rheological properties and domain structures of immiscible polymer blends under steady and oscillatory shear flows. *Journal of Rheology*, Vol. 41, No. 5, p. 1039, jun 1998.

[14] C.Lacroix, M.Aressy, and P.J. Carreau. Linear viscoelastic behavior of molten polymer blends: A comparative study of the Palierne and Lee and Park models. *Rheologica Acta 1997 36:4*, Vol. 36, No. 4, pp. 416–428, 1997.

[15] U Jacobs, M Fahrländer, J Winterhalter, M Fahrlä, and Chr Friedrich. Analysis of Palierne's emulsion model in the case of viscoelastic interfacial properties. *Journal of Rheology*, Vol. 43, No. 6, p. 1495, oct 1999.

[16] E.Y.Arashiro and N.R Demarquette. Use of the pendant drop method to measure interfacial tension between molten polymers. *Materials Research*, Vol. 2, No. 1, pp. 23–32, 1999.

[17] T.Uneyama, T.Honda, T.Igarashi, and K.Nitta. Compressive behavior of moderately expanded low density polyethylene (LDPE) foams. *Nihon Reoroji Gakkaishi*, Vol. 44, p. 29, 2016.

[18] D. Y. Kwok, L. K. Cheung, C. B. Park, and A. W. Neumann. Study on the surface tensions of polymer melts using axisymmetric drop shape analysis. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 38, p. 757, 1998.

[19] R. M.L. Evans, M.Tassieri, D. Auhl, and T.A. Waigh. Direct conversion of rheological compliance measurements into storage and loss moduli. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, Vol. 80, No. 1, p. 012501, aug 2009.

[20] J. Drelich, Ch. Fang, C.L. White. Measurement of interfacial tension in fluid-fluid systems. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* , pp. 3152–3166, 2002.